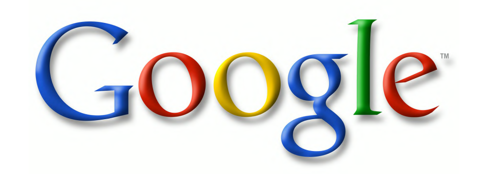
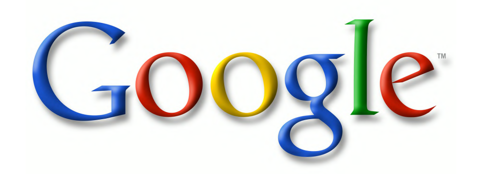





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906872 8











PKA

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1845.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

VIER UND DREISSIGSTER BAND.

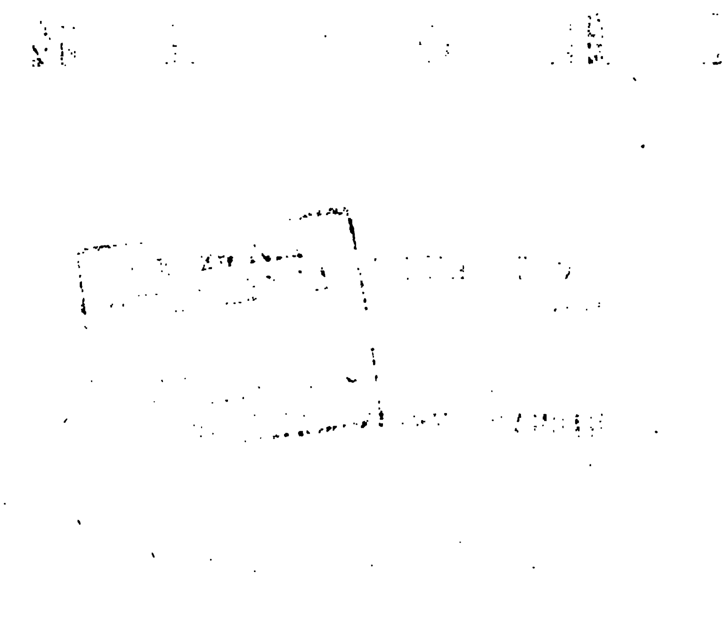
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BACKS, BÖTTGER, DULK, ELSNER, FISCHER, GLOCKER, GRISCHOW, HERMANN, KERSTEN, KOPP, SCHÖNBEIN, SCHWEIGGER, TROMMER, WÖHLER, WOLFF.

LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt des vier und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Uebersicht der Resultate einiger Arbeiten, welche Regelmässigkeiten in den spec. Gewichten und den Siedepuncten chemischer Verbindungen behandeln.

Von

Hermann Kopp.

1) Von der Redaction dieser Zeitschrift bin ich aufgefordert, eine Zusammenstellung der Resultate meiner Arbeiten zu geben, welche die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der Körper von ihrer chemischen Constitution behandeln. Es muss diess mit Berücksichtigung der Arbeiten auch der anderen Naturforscher geschehen, welche diesem Gegenstand Aufmerksamkeit geschenkt haben; doch kann ich auf diese hier nur in soweit eingehen, als sie mit dem zu besprechenden Gegenstande in nächster Beziehung stehen. Eine solche Zusammenstellung ist vielleicht gerade jetzt nicht ohne Nutzen, da die Literatur über den in Rede stehenden Gegenstand in letzterer Zeit eine verhältnissmässig grosse Ausdehnung gewonnen hat, zum Theil durch Arbeiten, welche nur wenig zur Consolidirung unserer Kenntnisse beigetragen haben. Ein Ueberblick über das, was wir eigentlich wissen und was vorzugsweise noch der Bearbeitung bedarf, ist hierdurch erschwert und die Theilnahme der Naturforscher an diesem, mehrseitiger Bearbeitung noch sehr bedürftigen Gegenstande verringert worden; in der Absicht, die Erlangung des erstern zu befördern, wurde die nachstehende Abhandlung ausgearbeitet.

2) Die hier zu betrachtenden Arbeiten behandeln die Abhängigkeiten, welche zwischen der chemischen Constitution einerseits und dem specifischen Gewicht fester oder tropfbar-flüssiger Körper und den Siedepuncten andererseits nachgewiesen wurden.

Die Untersuchungen über das specifische Gewicht der Körper im festen oder tropfbar-flüssigen Zustande sind in verschiedenen

Richtungen geführt worden. Man untersuchte einerseits, in welcher Weise sich die specifischen Gewichte chemischer Verbindungen ableiten lassen, wenn die Bestandtheile derselben bekannt sind, und andererseits, in welchem Zusammenhange ganz allgemein die specifischen Gewichte der Körper zu andern ihrer Eigenschaften stehen.

Für diese beiden Richtungen ist die Betrachtung des specifischen Gewichts der Körper in einer besondern Beziehung von grösster Wichtigkeit geworden, in der Beziehung zu dem Atomgewicht nämlich.

3) Die Atomgewichte geben uns die Gewichtsverhältnisse an, in welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen. Kennt man die specifischen Gewichte der Körper, so kann man auch angeben, in welchen Volumverhältnissen sie sich vereinigen; man braucht nur mit den specifischen Gewichten in die Atomgewichte zu dividiren, so geben die Quotienten diese Volumverhältnisse an. Schwefel und Zink gehen z. B. eine chemische Verbindung ein in den Gewichtsverhältnissen 201 Schwefel zu 403 Zink; diese Zahlen geben das Verhältniss ihrer Atomgewichte. Das specifische Gewicht des Schwefels ist nun 1,99, das des Zinks ist 6,95; die Volumverhältnisse der gedachten Quantitäten Schwefel und Zink sind also $\frac{201}{1,99}$ zu $\frac{403}{6,95}$ oder 101 zu 58, d. h. es verbinden sich 101 Volumtheile Schwefel mit 58 Volumtheilen Zink.

Diese Quotienten aus den specifischen Gewichten in die Atomgewichte nennt man *specifische Volume* *); beobachtetes specifisches Volum heisst der Quotient aus dem beobachteten specifischen Gewicht in das Atomgewicht. So ist 101 das specifische Volum des Schwefels, 58 das des Zinks, 488 das des salpetersauren Silberoxyds (Atomgewicht von $\dot{A}g\,\ddot{\ddot{N}} = 2129$; spec. Gewicht $= 4,36$; $\frac{2129}{4,36} = 488$). Die specifischen Volume geben die relativen Räume an, welche solche Quantitäten verschiedener Körper einnehmen, die im Verhältnisse der Atomgewichte

*) Gleichbedeutend hiermit werden auch die Bezeichnungen Atomvolum, *Aequivalentvolum*, Molecülärvolum, *Volume particulaire* gebraucht. Der Ausdruck *specifisches Volum* scheint mir der geeignetste zu sein.

dieser Körper stehen. Wie die Atomgewichte, so sind auch die specifischen Volume nur Verhältnisszahlen; die ersteren drücken das Verhältniss der Gewichte je eines Atoms der verschiedenen Körper aus; die letztern aber nicht das Verhältniss der Volume je eines Atoms der verschiedenen Körper, sondern das Verhältniss der Volume je eines Atoms sammt der es umgebenden Wärmesphäre. Denn die Atome der Körper berühren sich nicht unmittelbar, sondern sie sind durch die sie umgebenden Wärmesphären getrennt; die letztern brauchen nicht berücksichtigt zu werden, wo es sich um das relative Gewicht der Atome handelt, wohl aber, wo es sich um das Volum derselben handelt. Man kann also auch das specifische Volum eines Körpers definiren als das relative Volum eines Atoms desselben sammt der es umgebenden Wärmesphäre.

Da die Zahlen für die specifischen Volume durch Division der specifischen Gewichte in die Atomgewichte erhalten werden, so müssen sie sich anders ergeben, je nachdem man von anderen Atomgewichtszahlen ausgeht; sie müssen sich anders ergeben, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes = 100, anders, wenn man es = 8 setzt. Aber die Verhältnisse der specifischen Volume unter einander bleiben in beiden Fällen ungeändert dieselben, eben so wie auch die Verhältnisse der Atomgewichte dabei ungeändert bleiben. Die Atomgewichte, welche wir hier gebrauchen, sind die Berzelius'schen, auf das des Sauerstoffes = 100 bezogen. Ich führe hier noch die älteren Bestimmungen unverändert an; was man in neuester Zeit daran verbessert hat, übt für unsere Betrachtungen keinen wesentlichen Einfluss aus.

Wie man den Atomgewichtszahlen bestimmte Gewichtseinheiten unterlegen kann, so lassen sich auch die Zahlen für die specifischen Volume in willkührlichem, aber deutlicherem Sinne fassen. Man kann sich z. B. die Atomgewichtszahlen auf Grammen bezogen denken, und die Zahlen 201 für Schwefel und 403 für Zink bedeuten alsdann, dass sich mit 201 Grammen Schwefel 403 Grammen Zink chemisch verbinden. Berücksichtigen wir jetzt noch, dass alle Angaben des specifischen Gewichts bei festen und flüssigen Körpern auf das des Wassers als Einheit gehen, dass aber 1 Cubikcentimeter Wasser 1 Gramm wiegt, dass also die Angabe des specifischen Gewichts eines Körpers ausdrückt, *wie viel Grammen* 1 Cubikcentimeter desselben wiegt.

so zeigen die Angaben des specifischen Gewichts 1,99 für Schwefel, 6,95 für Zink an, dass 1 Cubikcentimeter Schwefel 1,99, 1 Cubikcentimeter Zink 6,95 Grammen wiegt. Da nun das specifische Volum durch Division des specifischen Gewichts (des Gewichts eines Cubikcentimeters nach Grammen) in das Atomgewicht (welches wir ebenfalls als Grammen ausdrückend betrachten) erhalten wird, so giebt der Quotient, das specifische Volum, unter diesen Voraussetzungen offenbar an, wie viel Cubikcentimeter eine Quantität eines Körpers gross ist, dessen Gewicht nach Grammen durch sein Atomgewicht angezeigt ist. Die Angaben: Atomgewicht = 201 und specifisches Volum = 101 für Schwefel, Atomgewicht = 403 und specifisches Volum = 58 für Zink u. s. f. lassen sich also auch so verständlich machen: 201 Grammen Schwefel erfüllen einen Raum von 101 Cubikcentimetern, 403 Grammen Zink einen Raum von 58 Cubikcentimetern u. s. f.

Es war hierbei etwas länger zu verweilen, da auf dem Vertrautsein mit dem Begriff des specifischen Volums das Verständniss des Folgenden ganz beruht. Die Untersuchungen über das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen werden nämlich jetzt nur in der Beziehung desselben zum Atomgewicht geführt; man forscht nach den Gesetzmässigkeiten, welche die specifischen Volume der Körper zeigen. — Wenn das specifische Volum eines Körpers bekannt ist, so lässt sich daraus sein specifisches Gewicht leicht berechnen; wie das specifische Volum durch Division des specifischen Gewichts in das Atomgewicht erhalten wird, so ist umgekehrt das specifische Gewicht durch Division des specifischen Volums in das Atomgewicht gegeben.

4) Folgende Tabelle giebt die specifischen Volume der Elemente (wegen der Analogie mit Chlor, Jod u. s. w. ist auch noch das Cyan beigefügt), welche in Bezug auf ihre Dichtigkeit genauer bekannt sind*):

*) Dem Wunsche der Redaction dieser Zeitschrift gemäss, gebe ich hier eine Uebersicht dessen, was mir in Bezug auf das specifische Volum und specifische Gewicht als das Sicherste ermittelt zu sein scheint. Nur von diesem Standpuncte aus darf ich hier immer Grössen geben, welche mir durch die Beobachtungen gerechtfertigt zu sein scheinen, ohne diese Beobachtungen alle als Belege anzuführen, was den hier zu Gebote stehenden Raum weit überschreiten würde. Ich darf diess für die specifischen Volume *wohl um so eher*, da Gelehrte, welche in Beziehung auf Dichtigkeitsbeobachtungen *die ersten* Autoritäten sind (wie Karsten in seiner „Philoso-

Substanz.		Atomgewicht.	Specifisches Volum.	Specifisches Gewicht.
Antimon	Sb	806	120	6,72
Arsen	As	470	80	5,87
Blei	Pb	1294	114	11,35
Brom	Br	489	160	3,06
Cadmium	Cd	697	81	8,60
Chlor	Cl	221	160	1,38
Chrom	Cr	352	69	5,10
Cyan	Cy	165	160	1,03
Eisen	Fe	339	44	7,70
Gold	Au	1243	65	19,1
Jod	J	789	160	4,93
Iridium	Ir	1233	57	21,6
Kalium	K	490	583	0,84
Kobalt	Co	369	44	8,39
Kupfer	Cu	396	44	9,00
Mangan	Mn	346	44	7,86
Molybdän	Mo	599	69	8,68
Natrium	Na	291	292	0,99
Nickel	Ni	370	44	8,41
Osmium	Os	1244	57	21,8
Palladium	Pd	666	57	11,7
Phosphor	P	196	111	1,77
Platin	Pt	1233	57	21,6
Quecksilber *)	Hg	1266	93	13,6
Rhodium	R	651	57	11,4
Schwefel	S	201	101	1,99
Selen	Se	495	115	4,30
Silber	Ag	1352	130	10,4
Tellur	Te	802	128	6,26
Titan	Ti	304	57	5,33
Wismuth	Bi	1330	135	9,85
Wolfram	W	1183	69	17,1
Zink	Zn	403	58	6,95
Zinn	Sn	735	101	7,28

phie der Chemie, Berlin 1843"), die hier mitzutheilenden Grössen statt der unmittelbaren und unter sich auch nicht ganz übereinstimmenden Resultate der Versuche angenommen haben. Ausdrücklich muss ich aber bemerken, dass ein eigentliches Urtheil über alles hier zur Sprache Kommende nur auf die Originalabhandlungen — mit Berücksichtigung alles dessen, was hier von mir zur Unterstützung meiner Ansichten und was von Andern dagegen vorgebracht worden ist — basirt werden kann. Wenn ich einen Ueberblick meiner Ansichten über das, was mir hier das Wichtigste zu sein scheint, geben will, so kann ich nicht auf jede einzelne Nebensache eingehen, welche aber alle von jedem, der in dieser Sache ein Urtheil abgeben will, berücksichtigt werden müssen.

*) *Vgl. die Note bei 18.*

Diese specifischen Volume haben die Elemente im isolirten Zustande, d. h. sie folgen aus den Dichtigkeitsbeobachtungen, welche an den Elementen unmittelbar angestellt wurden. Wie wir unten sehen werden, sind einige Elemente in chemischen Verbindungen mit einem andern specifischen Volum enthalten, als welches sie im isolirten Zustande haben; zur Unterscheidung nennt man das letztere auch das ursprüngliche specifische Volum.

Das specifische Volum eines Körpers ändert sich mit der Temperatur; da durch Erhitzung die Zwischenräume zwischen den Atomen, die Wärmesphären der Atome, vergrössert werden, so muss bei höherer Temperatur das specifische Volum eines Körpers, d. h. das relative Volum eines Atoms desselben, sammt der es umgebenden Wärmesphäre grösser sein als bei niedrigerer. Bei den meisten Classen von Körpern, namentlich von festen, fehlen indess nähere Bestimmungen über die Grösse dieser Aenderung des specifischen Volums. In welcher Weise diese vielleicht zu berücksichtigen wäre, wird unter 24 besprochen werden.

5) Wir wollen zuerst kurz angeben, welcher Zusammenhang zwischen den specifischen Volumen der Körper und einigen andern Eigenschaften derselben sich ergeben hat.

Ich habe 1839*) darauf aufmerksam gemacht, dass chemisch ähnliche Körper häufig gleiche specifische Volume haben. So haben Chrom, Wolfram und Molybdän dasselbe specifische Volum (= 69); auch Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan und Nickel (= 44); eben so Iridium, Osmium, Palladium, Platin und Rhodium (= 57); eben so Chlor, Brom, Jod, Cyan (= 160). Von den Gliedern einer jeden dieser Gruppen nehmen also äquivalente Gewichtsmengen gleich grosse Räume ein. Das Atomgewicht des Chroms (spec. Gewicht = 5,10) ist 352, das des Molybdäns (spec. Gew. = 8,68) ist 599, das des Wolframs (spec. Gew. = 17,1) ist 1183; 352 Grammen Chrom erfüllen einen Raum von 69 Cubikcentimetern, denselben Raum erfüllen 599 Grammen Molybdän oder 1183 Grammen Wolfram. Das Atomgewicht des Chlors ist 221, das des Broms 489, das des Jods 789, das des Cyans 165; 221 Grammen flüssiges Chlor nehmen denselben Raum ein wie 489 Grammen Brom, oder wie 789 Grammen

*) *Poggendorff's* Annalen, Bd. XLVII. S. 133 u. f.

Jod, oder wie 165 Grammen flüssiges Cyan, nämlich 160 Cubikcentimeter. Gleiches gilt von den anderen oben angeführten Gruppen ähnlicher Körper.

6) Eine genauere Betrachtung zeigte, dass eine solche Gleichheit des specifischen Volums mit Isomorphismus zusammenhängt. Ich machte hierauf schon 1839 in der eben angeführten Abhandlung aufmerksam und bewies ausführlicher 1840*), dass alle isomorphen Körper gleiches specifisches Volum haben.

Die Belege hierfür sind sehr zahlreich; mehrere werden sogleich erwähnt werden; eine grössere Zahl davon zusammenzustellen, würde hier zu weit führen und ist bereits an anderen Orten (namentlich in der zuletzt citirten Abhandlung) geschehen. Die eben angegebene Regelmässigkeit, dass isomorphe Körper gleiches specifisches Volum haben, lässt sich auch noch so ausdrücken: bei isomorphen Körpern verhalten sich die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte; oder: äquivalente Mengen isomorpher Körper erfüllen einen gleich grossen Raum. Das wasserfreie schwefelsaure Natron ist z. B. mit dem schwefelsauren Silberoxyd isomorph; das Atomgewicht des ersteren ist 892 und das specifische Gewicht 2,44, das Atomgewicht des letzteren ist 1953 und das specifische Gewicht 5,34. Es verhält sich 892:1953 wie 2,44:5,34, oder 892 Grammen schwefelsaures Natron erfüllen denselben Raum wie 1953 Grammen schwefelsaures Silberoxyd, nämlich 366 Cubikcentimeter.

7) Das eben erwähnte Gesetz gilt nur in Strenge, wenn der Isomorphismus vollkommen ist, d. h. wenn Verbindungen von analoger Atomconstitution absolut gleiche Krystallgestalt haben. Allein man nennt gewöhnlich analog zusammengesetzte Verbindungen auch dann isomorph, wenn sie nur annähernd gleiche Krystallgestalt zeigen, wenn ihre Formen in dasselbe Krystallsystem gehören und ihre Winkel nur annähernd gleich sind. Für solche nur uneigentlich sogenannte isomorphe Substanzen gilt das obige Gesetz nur annähernd; ihre specifischen Volume stimmen um so näher mit einander überein, je vollkommner der Isomorphismus bei ihnen ist.

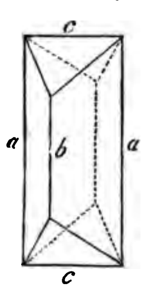
Die Resultate, welche sich hinsichlich einer Abhängigkeit zwischen den specifischen Volumen und der Krystallgestalt bei

---

**) *Liebig's* u. *Wöhler's* Annalen, Bd. XXXVI. S. 1 u. f.

isomorphen Körpern ergeben haben*), lassen sich am deutlichsten an einigen Beispielen einsehen.

8) Die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Bleioxyd und Kalk (als Arragonit) krystallisiren in ähnlichen Gestalten, deren einfachste charakteristische Form in nebenstehender Figur dargestellt ist, auf welche die andern vorkommenden bezogen werden können. Die Krystallwinkel sind indess bei diesen verschiedenen Substanzen nicht genau dieselben; die Winkel des Prisma's *a* und *b* und der Winkel der Zuschärfung *c* sind bei ihnen verschieden, und auch die specifischen Volume sind verschieden, wie folgende Zusammenstellung zeigt (die specifischen Gewichte sind nach den Beobachtungen von Mohs angeführt):



Formel.	Atom-Gew.	Spec. Gew.	Spec. Volum.	Winkel. a	b	c
$\dot{Ba}\ddot{C}$	1233	4,30	287	118° 30′	61° 30′	106° 50′
$\dot{Sr}\ddot{C}$	924	3,60	256	117° 16′	62° 44′	108° 12′
$\dot{Pb}\ddot{C}$	1671	6,47	258	117° 14′	62° 46′	108° 13′
$\dot{Ca}\ddot{C}$	632	2,93	215	116° 16′	63° 44′	108° 27′.

Man sieht hier deutlich, wie bei den zwei Salzen, welche am vollkommensten isomorph sind, die specifischen Volume am vollkommensten übereinstimmen. In der That sind bei kohlensaurem Strontian und kohlensaurem Bleioxyd die Unterschiede in den Winkeln und die in den specifischen Volumen so gering, dass sie nur auf Beobachtungsfehlern zu beruhen scheinen. Der kohlensaure Baryt und der Arragonit haben von denen der vorhergehenden Salze abweichende Winkelverhältnisse und abweichende specifische Volume, und zwar entspricht einem Grössersein des specifischen Volums ganz regelmässig ein grösserer Winkel *a* und kleinere Winkel *b* und *c*. Macht man das specifische Volum eines dieser Salze grösser, erwärmt man es, so tritt eine dieser Vergrösserung des specifischen Volums entsprechende Winkeländerung ein; der Winkel *a* wird stumpfer, die Winkel *b* und *c* werden weniger stumpf. Mitscherlich hat diese Winkelän-

*) A. a. O. und Poggend. Annalen, Bd. LII. S. 262 u. f.

derung durch Erwärmung für diese Krystalle schon vor längerer Zeit dargethan.

9) Ganz dasselbe zeigt sich bei andern annähernd, aber nicht vollkommen isomorphen Salzen. Die isomorphen Salze, welche man als Spathe zusammenfasst, lassen den Zusammenhang zwischen specifischem Volum und Krystallgestalt besonders scharf erblicken. Zinkspath, Talkspath, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath, Kalktalkspath und Kalkspath krystallisiren alle in Gestalten, welche ein Rhomboëder zur Grundform haben, aber von verschiedenen Winkeln. Folgende Zusammenstellung zeigt, dass die Verschiedenheit in der Krystallgestalt, welche durch die Angabe des Winkels an den Endkanten des Rhomboëders ausgedrückt wird, im genauesten Zusammenhang mit der Verschiedenheit in dem specifischen Volum steht:

Formel.	Atom-Gewicht.	Spec. Gewicht.	Spec. Volum.	Endkanten-Winkel.
$\dot{Zn}\,\ddot{C}$	780	4,40	177	107° 40′
$\dot{Mg}\,\ddot{C}$	535	2,94	182	107° 25′
$\frac{1}{2}(\dot{Mg}\,\ddot{C}+\dot{Fe}\,\ddot{C})$	625	3,37	186	107° 14′
$\dot{Fe}\,\ddot{C}$	716	3,76	190	107° 0′
$\dot{Mn}\,\ddot{C}$	722	3,74	193	106° 51′
$\frac{1}{2}(\dot{Mg}\,\ddot{C}+\dot{Ca}\,\ddot{C})$	584	2,78	210	106° 15′
$\dot{Ca}\,\ddot{C}$	632	2,72	232	105° 5′.

Je näher die Winkelverhältnisse zweier dieser kohlensauren Salze übereinstimmen, um so genauer stimmen auch ihre specifischen Volume überein. Ausserdem zeigt sich, dass für diese Reihe von Körpern dem Grössersein des specifischen Volums ein Kleinersein des Endkantenwinkels entspricht. Vergrössert man also bei einem dieser Spathe sein specifisches Volum durch Erwärmung, so muss der Endkantenwinkel des Rhomboëders an ihm kleiner werden, wie Mitscherlich gleichfalls schon vor längerer Zeit constatirt hat. Man kann aus den obigen Daten eine Formel entwickeln, welche den Zusammenhang zwischen dem specifischen Volum und der Krystallgestalt genauer angiebt; weiss man, um wie viel einer der obigen Körper durch Erwärmung um eine bestimmte Anzahl Grade grösser wird, so lässt sich hieraus mittelst dieser Formel berechnen, um wie viel der *Endkantenwinkel des* Rhomboëders durch diese Erwärmung weni-

ger stumpf wird, und das Resultat einer solchen Rechnung stimmt mit dem der unmittelbaren Beobachtung über die Winkeländerung genau überein; ein genügender Beweis, dass die angegebenen Beziehungen zwischen dem specifischen Volum und der Krystallgestalt in der Natur begründet sind.

10) In dem Vorhergehenden haben wir gesehen, dass die specifischen Volume bei vollkommen isomorphen Körpern vollkommen gleich, bei annähernd isomorphen annähernd gleich sind. (Nur für das reguläre Krystallsystem hat sich ergeben, dass die dahin gehörigen Substanzen bei verschiedenen Temperaturen und somit bei verschiedenen specifischen Volumen genau dieselbe Form behalten, und bei den in diesem System krystallisirenden isomorphen Körpern kann vollkommener Isomorphismus bei kleinen Verschiedenheiten in den specifischen Volumen statthaben.) Der Isomorphismus zweier Körper bedingt eine entsprechende Uebereinstimmung ihrer specifischen Volume, allein ohne dass das Umgekehrte stattfindet. Die annähernde Gleichheit der specifischen Volume muss zwar vorhanden sein, wo Isomorphismus stattfindet, aber sie kann auch vorhanden sein, ohne dass Isomorphismus stattfindet.

Ich werde auf einige andere Folgerungen, welche sich aus den Untersuchungen über das specifische Volum für die Lehre vom Isomorphismus ergeben haben, noch einmal (19) zurückkommen. Hier verdient nur noch das hervorgehoben zu werden, dass — wie zwei verschiedene Körper von analoger Constitution bei gleicher Krystallgestalt gleiches specifisches Volum haben — so auch eine und dieselbe chemische Verbindung bei verschiedenen Krystallgestalten verschiedenes specifisches Volum besitzt. Eine Substanz, welche dimorph ist, hat in jeder ihrer Modificationen ein besonderes specifisches Gewicht und somit auch ein besonderes specifisches Volum. Der kohlensaure Kalk hat als Kalkspath das specifische Volum = 232, als Arragonit = 215; die Titansäure als Rutil das specifische Volum = 120, als Anatas = 132; die Verbindung $\dot{C}a_3 \dddot{S}i + \dddot{A}l \dddot{S}i$ als Vesuvian das specifische Volum = 843, als Granat = 789 u. s. f. Somit kann man sagen, dass bei dimorphen Körpern keine völlige Gleichheit in der Zusammensetzung stattfindet; sie sind zwar dem Gewichte nach gleich zusammengesetzt, aber nicht dem Volum nach; in der einen ihrer Modificationen enthält ein bestimmtes Volum von

ihnen eine andere Quantität von Bestandtheilen als in der anderen.

11) Wenden wir uns nun zu der anderen Richtung, welche die Untersuchungen über das specifische Volum eingeschlagen haben, nämlich in wiefern sich die specifischen Volume oder Gewichte der chemischen Verbindungen ableiten lassen, wenn die Bestandtheile derselben bekannt sind.

Wenn man zwei nicht gasförmige Körper mischt, oder sie zu einer chemischen Verbindung vereinigt, so zeigt in den meisten Fällen das entstehende Product nicht mehr dasselbe Volum, welches vorher die einzelnen Bestandtheile zusammengenommen hatten. In wiefern für diese Aenderungen des Volums bei Mischungen in willkührlichen Verhältnissen Regelmässigkeiten stattfinden, habe ich im Zusammenhang mit Betrachtungen über die Aenderung der Eigenschaften überhaupt, welche durch Mischung eintritt, früher untersucht *); obgleich die hier sich ergebenden Resultate in mehrfacher Beziehung Interesse darbieten, sofern sie Anhaltepuncte zur Lösung wichtiger chemischer Fragen abgeben, so kann ich doch an diesem Orte auf eine Besprechung derselben nicht eingehen, da die Dichtigkeit der chemischen Verbindungen zunächst zu betrachten ist.

Am häufigsten tritt eine Verdichtung bei der Bildung einer chemischen Verbindung ein, so dass das Volum derselben kleiner ist als die Summe der Volume der einzelnen Bestandtheile; seltner findet eine Ausdehnung statt. Eine Gesetzmässigkeit in diesen Volumänderungen zu finden, und auch das specifische Gewicht solcher Verbindungen, welche einen in Beziehung auf seine Dichtigkeit im nichtgasförmigen Zustande noch unbekannten Bestandtheil enthalten (wie z. B. die Oxyde), aus der gegebenen chemischen Constitution ableiten zu können, bemühten sich früher Herapath **), Boullay ***) und Karsten †). Durch sie, besonders durch die beiden Letzteren, wurde die genauere empirische Kenntniss der specifischen Gewichte chemischer Verbin-

*) Physikalisch-chemische Beiträge, I. Theil. (Auch u. d. T.: Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft.) Frankfurt a. M. 1841.

**) *Philosophical Magazine, T. LXIV. p.* 321.

***) *Annal. de chim. et de phys. T. XLIII. p.* 266.; Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 107.

†) Schweigger's *Journal*, Bd. LXV. S. 394 u. f.

dungen wesentlich befördert, ohne dass indess ihre Arbeiten für die Theorie von Erfolg gewesen wären, so dass Boullay schloss, unsere Kenntnisse gestatteten noch nicht, sich auch nur eine annähernde Idee über die Dichtigkeit zu bilden, welche Körper wie Sauerstoff im starren Zustande (in festen Verbindungen) haben, und Karsten, das specifische Gewicht einer chemischen Verbindung lasse sich aus den Bestandtheilen derselben nicht ableiten.

Ich untersuchte denselben Gegenstand in einer 1839 publicirten Abhandlung *), welche nach Berzelius (Jahresbericht XX, 2, 33) ein Gebiet der Forschung von grossem Interesse eröffnete, das vielseitig verfolgt zu werden verdiene, und das auch seitdem mehrfach bearbeitet worden ist. Von der in dieser Abhandlung befolgten Betrachtungsweise ging ich ab, nachdem später Schröder eine Entdeckung über die specifischen Volume gemacht hatte, welche zu einer einfacheren Betrachtungsweise hinführte.

12) Wenn eine Verbindung ein anderes Volum einnimmt, als die Summe der Volume ihrer Bestandtheile beträgt, so ist hier eine verschiedene Auffassungsweise des Vorganges denkbar. Man kann die Volumsänderung als auf die ganze entstehende Verbindung gehend betrachten, oder als auf die Bestandtheile einzeln gehend. Es bilden z. B. 2 Volume Wasserstoffgas mit 1 Volum Sauerstoffgas 2 Volume Wasserdampf. Diess drückt man gewöhnlich so aus: Der aus der Verbindung von 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas entstehende Wasserdampf verdichtet sich zu 2 Volumen Wasserdampf. Allein man könnte den Vorgang auch so betrachten, als ob nur die 2 Volume Wasserstoffgas sich verdichteten, auf 1 Volum, welches mit 1 Volum Sauerstoffgas 2 Volume Wasserdampf bilde; oder man könnte auch die Verdichtung auf beide Bestandtheile einzeln gehend sich denken, dass etwa die 2 Volume Wasserstoffgas auf $1\frac{1}{2}$ und das 1 Volum Sauerstoffgas auf $\frac{1}{2}$ Volum condensirt sich vereinigen und so 2 Volume Wasserdampf gebildet werden. Es wird hierdurch wohl klar, was man darunter versteht, wenn man sagt, es gehe die bei einer Verbindung statthabende Condensation auf die Verbindung selbst, oder sie gehe auf die Bestandtheile ein-

*) *Poggendorff's* Annalen, Bd. XLVII. S. 133 u. f.

zeln. Im ersteren Falle nimmt man an, die Bestandtheile bilden mit unverändertem Volum die Verbindung, und erst nach der Entstehung dieser trete die Condensation ein; im zweiten Falle nimmt man an, beide Bestandtheile, oder mindestens einer von ihnen, ändern das Volum, ehe sie in die Verbindung eingehen, und das Volum der Verbindung sei die Summe der Volume der Bestandtheile in den Zuständen, wie sie in die Verbindung eingegangen sind. Für den letzten Fall wird nun die Frage wichtig, mit welchem Volum ein jeder Bestandtheil in die Verbindung eingehe.

13) In dem ersteren Falle also nimmt man an, die ganze, schon gebildete Verbindung erleide eine Verdichtung; in dem zweiten, die Verdichtung rühre davon her, dass einer der Bestandtheile, oder mehrere, aber jeder für sich, in der Verbindung mit einem kleineren Volum enthalten seien, als sie im isolirten Zustande haben. In dem ersteren Sinne betrachtete man von Anfang an diejenigen Condensationen, welche am besten studirt sind, diejenigen nämlich, welche bei der Vereinigung gasförmiger Bestandtheile zu gasförmigen Verbindungen statthaben; und man thut diess noch, obgleich für die andern Verbindungen die zweite Betrachtungsweise sich jetzt als die bei weitem wahrscheinlichere herausgestellt hat. In dem ersteren Sinne betrachtete man demgemäss früher auch die Condensationen und Dilatationen, welche sich bei nicht gasförmigen Verbindungen zeigen, und auch in meiner oben erwähnten Abhandlung von 1839 folgte ich noch dieser Betrachtungsweise. Von dem andern Gesichtspuncte aus betrachtete zuerst Schröder (1840) *) die bei der Bildung chemischer Verbindungen statthabenden Volumsänderungen, indem er sie nur auf Rechnung von Volumsänderungen einzelner Bestandtheile schrieb. Diese Idee ist fruchtbar geworden, und das Verdienstliche, sie zuerst aufgestellt zu haben, wird für Schröder dadurch nicht geschmälert, dass er sie später **) wieder zurückgenommen und ausdrücklich für unrichtig erklärt hat.

In der oben angeführten Abhandlung von 1840 machte Schröder noch eine Entdeckung bekannt, welche gleichfalls

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. L. S. 553 u. f.

**) Die Molecülärvolume der chemischen Verbindungen. Mannheim, 1843.

für die Theorie der specifischen Volume der unorganischen Verbindungen von grösster Wichtigkeit geworden ist. Diese Entdeckung ist, dass, wenn man von den specifischen Volumen analoger Verbindungen die specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile abzieht, für das Volum des gemeinsamen Bestandtheils in vielen Fällen ein gleicher Rest bleibt.

Das specifische Volum des Bleioxyds ist z. B. 146, das des Bleies 114; das specifische Volum des Kupferoxyds ist 76, das des Kupfers 44; es ist $146 - 114 = 76 - 44$. Andere Beispiele werden sogleich noch erwähnt werden.

Schröder stellte damals die Theorie auf, das specifische Volum jeder Verbindung sei die Summe der specifischen Volume, welche den Bestandtheilen in der Verbindung zukommen. Das spec. Volum eines Bestandtheiles in einer Verbindung könne ein anderes sein, als welches der Bestandtheil in dem isolirten Zustande zeigt, stehe aber alsdann zu diesem immer in einem einfachen Verhältnisse. So z. B. hat der Arsenik im isolirten Zustande das specifische Volum = 80, der Schwefel = 101. Das specifische Volum des Realgars, As S, ist = 196 etwa, und Schröder nahm an, diess specifische Volum sei entstanden durch Ausdehnung des specifischen Volums des Arseniks auf $\frac{3}{2}$, und durch Condensation des specifischen Volums des Schwefels auf $\frac{3}{4}$; das specifische Volum des Realgars = 196 sei gebildet aus $\frac{3}{2} . 80 = 120 + \frac{3}{4} . 101 = 196$.

Schröder nahm hier nicht immer an, dass beide Bestandtheile ihr specifisches Volum bei der Bildung einer Verbindung ändern, sondern in vielen Fällen schrieb er statthabende Condensationen nur auf Rechnung einer Volumsänderung eines Bestandtheils und setzte von dem andern voraus, er habe in der Verbindung dasselbe specifische Volum wie im isolirten Zustande; aber für keine bestimmte Classe von Körpern nahm er an, ihr specifisches Volum bleibe bei dem Eingehen in chemische Verbindungen stets ungeändert. Seinen damaligen Ansichten nach bleibt also stets die Möglichkeit, dass beide Bestandtheile bei der Bildung einer Verbindung ihr specifisches Volum ändern können, und für jede einzelne Verbindung suchte er diese zwei Veränderungen (in dem obigen Beispiele bei Realgar die Veränderungen zu $\frac{3}{2}$ und zu $\frac{3}{4}$), wo sie nach ihm statthaben, aus der einen *Beobachtung des* specifischen Volums der Verbindung zu bestim-

men. Seine Theorie enthielt also nicht die nöthigen Anhaltepuncte, um über das specifische Volum, mit welchem ein Bestandtheil in einer Verbindung enthalten ist, eine wahrscheinliche Vorstellung zu geben, weil zur Auffindung zweier unbekannter Grössen *eine* Bedingungsgleichung nicht hinreicht. Die Folge davon ist, dass man nach dieser Theorie darüber, wie die specifischen Volume der Verbindungen aus denen der Bestandtheile entstehen, ganz verschiedene Erklärungsweisen geben kann, welche sich zwar widersprechen, von denen aber keine wahrscheinlicher ist als die anderen.

14) In einer Kritik der Schröder'schen Theorie zeigte ich *), dass sie in dieser Beziehung ungenügend sei. Doch bot Schröder's oben erwähnte Entdeckung des gleichen Restes, welcher bei Subtraction der specifischen Volume der entsprechenden Bestandtheile von den specifischen Volumen analoger Verbindungen bleibt, einen Ausgangspunct zu rationelleren Betrachtungen über die Entstehung der specifischen Volume der Verbindungen, zu Betrachtungen, deren Resultate zwar vielleicht noch weit davon entfernt sind, die Naturgesetze, welche die Verbindungsverhältnisse der Körper dem Raume nach regeln, ganz richtig darzustellen, welche aber doch für das specifische Volum und somit für die Dichtigkeit vieler chemischer Verbindungen äusserst einfache Ausdrücke ergeben. Von einer Arbeit hierüber, welche ich 1841 publicirte **), kann ich hier nur einen kurzen Auszug geben, mehr zur Erläuterung der Ansichten, welche mich dabei leiteten, als zur vollständigen Angabe aller einzelnen Resultate.

Für eine einzelne, ganz isolirt stehende Verbindung lässt sich keine als wahrscheinlich zu erweisende Ansicht darüber aufstellen, mit welchen specifischen Volumen die Bestandtheile in ihr enthalten sind, da aus der einen Beobachtung für das specifische Volum der Verbindung nicht auf mehrere unbekannte Grössen (die spec. Volume, welche die Bestandtheile in der Verbindung haben) geschlossen werden kann. Wohl aber lassen sich für analoge Verbindungen wahrscheinliche Ansichten aufstellen, welche specifischen Volume man den in ihnen enthaltenen Bestandtheilen beizulegen hat.

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LII. S. 243 u. f.

**) Ueber das specifische Gewicht der chem. Verbindungen. Frankfort a. M. 1841.

15) Denken wir uns wieder die Atomgewichte als Grammen bedeutend, so wiegt 1 Atomgewicht Blei, Pb, 1294 Grammen, und der Raum, welchen es einnimmt, beträgt 114 Cubikcentimeter (das specifische Volum von Pb ist 114). Verwandelt man diese Quantität Blei in salpetersaures Salz, so treten die Elemente von $N_2 O_6$ dem Blei zu; das Blei nimmt dabei an Gewicht um 777 Grammen zu und an Volum um 358 Cubikcentimeter, denn das Volum des entstehenden salpetersauren Bleies ist 472 Cubikcentimeter (das Atomgewicht desselben ist nämlich 2071, das specifische Gewicht 4,40; $\frac{2071}{4,40}$ ist $= 472$).

Ein Atomgewicht Silber ist 1352 Grammen schwer und sein Volum beträgt 130 Cubikcentimeter. Wird es in salpetersaures Salz verwandelt, wobei ihm gleichfalls die Elemente von $N_2 O_6$ im Gewicht von 777 Grammen zutreten, so nimmt sein Volum gleichfalls um 358 Cubikcentimeter zu (das specifische Volum des salpetersauren Silbers ist $488 = 130 + 358$).

Diese Erscheinungen lassen sich sehr einfach in der Annahme zusammenfassen, das specifische Volum des Bleies oder des Silbers bleibe in dem salpetersauren Salze ungeändert so, wie es diese Metalle auch in dem isolirten Zustande haben, das specifische Volum der Elemente $N_2 O_6$ zusammengenommen, durch deren Zutritt ein Metall zu salpetersaurem Salze wird, sei aber in den salpetersauren Salzen $= 358$.

Auf solche Betrachtungen hin habe ich noch für verschiedene andere Complexe von Elementen, deren Zutritt zu einem Metall dieses in ein Salz verwandelt, die specifischen Volume, welche ihnen in solchen Verbindungen beizulegen sind, zu bestimmen gesucht.

Ein Atomgewicht Blei (1294 Grammen) ist 114 Cubikcentimeter gross; bei der Oxydation zu Bleioxyd, wo 100 Grammen Sauerstoff aufgenommen werden, vergrössert sich das Volum um 32 Cubikcentimeter. Ganz die gleiche Vergrösserung des Volums tritt ein, wenn wir 1 Atomgewicht Kupfer (396 Grammen oder 44 Cubikcentimeter), oder Quecksilber (1266 Grammen oder 93 Cubikcentimeter), oder Zink (403 Grammen oder 58 Cubikcentimeter) oxydiren, wo auch immer 100 Grammen Sauerstoff aufgenommen werden.

Ein Atomgewicht Titan (304 Grammen) ist 57 Cubikcentimeter gross. Wird es zu Titansäure oxydirt, wobei 200 Grammen Sauerstoff aufgenommen werden, so vergrössert sich das Volum um 64 = 2.32 Cubikcentimeter.

Zwei Atomgewichte Eisen (678 Grammen) sind 88 Cubikcentimeter gross. Wird daraus Eisenoxyd bereitet, wobei 300 Grammen Sauerstoff aufgenommen werden, so vergrössert sich das Volum um 96 = 3.32 Cubikcentimeter.

Alle diese Erscheinungen lassen sich sehr einfach in der Annahme zusammenfassen, das specifische Volum der erwähnten Metalle sei in diesen Oxyden noch dasselbe wie das, welches sie im isolirten Zustande haben, das specifische Volum von 1 Atomgewicht Sauerstoff aber sei = 32 (100 Grammen Sauerstoff erfüllen in diesen Oxyden den Raum von 32 Cubikcentimetern).

Auf diese Weise suchte ich das specifische Volum des Sauerstoffes und ähnlicher Körper in ihren Verbindungen zu bestimmen. Es ist dabei vorausgesetzt, das specifische Volum der angeführten Metalle bleibe ungeändert, wenn diese in Verbindungen eingehen. Diese Voraussetzung führt zu befriedigenden Resultaten — was die Uebereinstimmung in den Ergebnissen für das specifische Volum der andern Bestandtheile angeht — bei den Verbindungen von Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Silber, Titan, Wismuth, Wolfram, Zinn, Zink, kurz bei den Verbindungen der schweren Metalle. Diese scheinen (mit Ausnahme des Arseniks, wenn man diesen den Metallen zurechnete) in allen ihren Verbindungen mit ihrem ursprünglichen specifischen Volum enthalten zu sein. Anders aber ist es mit den leichten Metallen (den Metallen der Alkalien und Erden); diese sind in ihren Verbindungen mit einem andern als ihrem ursprünglichen specifischen Volum enthalten.

16) Ein Atomgewicht Kalium, 490 Grammen, erfüllt z. B. einen Raum von 583 Cubikcentimetern. Verwandelt man es in schwefelsaures Kali, so erhält man 1091 Grammen dieses Salzes, welche einen Raum von 420 Cubikcentimetern einnehmen. Unmöglich kann hierin noch das darin enthaltene Kalium einen Raum von 583 Cubikcentimetern erfüllen.

Man muss also annehmen, das Kalium (und eben so die anderen leichten Metalle, deren specifisches Volum man zum Theil

noch nicht für den isolirten Zustand kennt) habe in seinen Verbindungen ein anderes specifisches Volum, als im isolirten Zustande. Sucht man für diese Metalle zu bestimmen, welches wohl ihr specifisches Volum in Verbindungen sein möge, so kommt man zu dem Resultat, dass jedes leichte Metall in allen seinen analogen Verbindungen, z. B. in allen seinen Salzen, dasselbe specifische Volum hat. Den Versuch solcher Bestimmungen führte ich in folgender Weise.

Daraus, dass das specifische Volum des salpetersauren Bleies oder Silbers (Pb oder Ag mit den Elementen von $N_2 O_6$) um 358 grösser ist als das des Bleies oder Silbers, schlossen wir oben, das specifische Volum von $N_2 O_6$ in diesen salpetersauren Salzen sei = 358. Das specifische Volum des salpetersauren Kali's (K mit den Elementen von $N_2 O_6$) ist nun = 592. Setzen wir voraus, auch hierin sei $N_2 O_6$ mit dem specifischen Volum 358 enthalten, so folgt, dass das specifische Volum des in diesem Salz enthaltenen Kaliums = 592 — 358 = 234 sein muss.

Das specifische Volum des schwefelsauren Bleies (Pb mit den Elementen von SO_4) ist um 186 grösser als das des Bleies; ich schliesse hieraus, dass die Elemente von SO_4 zusammen in dem schwefelsauren Blei mit dem specifischen Volum 186 enthalten sind. Findet dasselbe in dem schwefelsauren Kali statt, dessen specifisches Volum = 420 ist, so muss das specifische Volum des darin enthaltenen Kaliums = 420 — 186 = 234 sein; das ist dieselbe Zahl wie die oben gefundene. Hiernach bestimme ich das specifische Volum, welches dem Kalium in seinen Salzen beizulegen ist, zu 234.

In der oben angeführten Schrift gab ich folgende Bestimmungen für das specifische Volum der in Salzen enthaltenen leichten Metalle, welchen ich noch das Ammonium $N_2 H_8$ beifügte:

Ammonium: spec. Vol.	= 218
Baryum - -	= 143
Calcium - -	= 60
Kalium - -	= 234
Magnesium - -	= 40*)
Natrium - -	= 130
Strontium - -	= 108.

*) Vgl. die Note zu 18.

17) Es sind diess die wesentlichsten Puncte, welche meiner erwähnten Arbeit über das specifische Gewicht der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegen. Ich will hier nur kurz noch Einiges über die Resultate mittheilen.

Nimmt man an, das specifische Volum von CO_3 (der Elemente, durch deren Verbindung mit Metallen die kohlensauren Salze entstehen) sei = 151, das der schweren Metalle so gross, wie es in der Tabelle 4, das der leichten so gross, wie es in der Tabelle 16 angegeben ist, so leiten sich hieraus die specifischen Volume der kohlensauren Salze von Pb, Cd, Fe, Mn, Ag, Zn, Ba, Ca, K, Mg, Na, Sr in befriedigender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ab. Das specifische Volum des Bleies ist z. B. 114, das des kohlensauren Bleies, $Pb + CO_3$, berechnet sich somit zu $114 + 151 = 265$, das specifische Gewicht, da das Atomgewicht des Salzes = 1670 ist, zu $\frac{1670}{265} = 6{,}30$. Das specifische Volum des Strontiums in seinen Salzen ist nach 16 = 108; das des kohlensauren Strontians berechnet sich also zu $108 + 151 = 259$, und das specifische Gewicht, da das Atomgewicht des kohlensauren Strontians = 923 ist, zu $\frac{923}{259} = 3{,}56$.

Unter denselben Annahmen für die specifischen Volume der Metalle und mittelst der Voraussetzung, das specifische Volum von $N_2 O_6$ (den Elementen, mit welchen die Metalle die salpetersauren Salze bilden) sei = 358, berechnet sich das specifische Volum und das specifische Gewicht der salpetersauren Salze von Pb, Ag, Am (Ammonium), Ba, K, Na, Sr mit den Beobachtungen vollkommen übereinstimmend.

Die Voraussetzung, in den schwefelsauren Salzen seien die Elemente von SO_4 mit dem specifischen Volum 236 enthalten, erklärt das specifische Volum und das specifische Gewicht der schwefelsauren Salze von Cu, Ag, Zn, Ca, Mg, Na.

Allein andere schwefelsaure Salze machen eine andere Voraussetzung nöthig, nämlich dass die Elemente von SO_4 in ihnen mit dem specifischen Volum 186 enthalten seien. Diese Voraussetzung ist nöthig für die schwefelsauren Salze von Pb, Ba, K, Sr.

Dass nach der bisher dargelegten Betrachtungsweise für dieselben Elemente in verschiedenen Verbindungen verschiedene specifische *Volume anzunehmen* sind, wiederholt sich noch bei

einigen anderen Classen von Verbindungen. Diese verschiedenen Annahmen scheinen nicht widernatürlich zu sein, da der Umstand, dass dimorphe Körper verschiedene specifische Volume haben (10), unmittelbar zu ihnen hinführt. Was die schwefelsauren Salze angeht, so scheint eine Ueberführung eines Salzes aus einer Modification, wo SO_4 in ihm mit dem specifischen Volum 186 enthalten ist, in die andere, wo SO_4 das specifische Volum 236 hat, nicht unmöglich zu sein. Die Lichtentwickelung, welche bei dem Krystallisiren des mit schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzenen und in Wasser gelösten schwefelsauren Kali's stattfindet, scheint anzuzeigen, das letztere gehe durch Zusammenschmelzen mit $Na\,SO_4$ in die Modification über, wo SO_4 das specifische Volum 236 hat, und bei dem Krystallisiren in die dichtere, wo das specifische Volum von $SO_4 =$ 186 ist.

Endlich erklären die Voraussetzungen, das specifische Volum von $Cr\,O_4$ sei 228 und das von WO_4 sei 244, die specifischen Volume und specifischen Gewichte der chromsauren Salze von Pb und K und der wolframsauren Salze von Pb und Ca sehr genau.

Von den Haloïdsalzen sind nur die Chlormetalle auf ihr specifisches Volum mit einiger Zuverlässigkeit untersucht. In der angeführten Arbeit nahm ich an, Cl_2 habe in den Verbindungen mit Pb, Ag, Ba, Na das specifische Volum 196, in den Verbindungen mit Am, Ca, K, Cu_2, Hg, Hg_2, Sr das specifische Volum 245, welche Annahmen den Beobachtungen über die Dichtigkeit dieser Salze gut entsprechen.

Nimmt man an, das specifische Volum der schweren Metalle sei in ihren Oxyden noch dasselbe, welches ihr ursprüngliches, 4 angegeben, ist, das specifische Volum eines Atomgewichtes Sauerstoff aber $= 32$, so erklärt sich dadurch das specifische Volum und somit auch das specifische Gewicht der Oxyde PbO, CdO, CuO, HgO, ZnO, SnO, TiO_2, Sb_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3, $Fe\,Ti\,O_3$, Bi_2O_3, Pb_3O_4 in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Es berechnet sich z. B., da das specifische Volum des Antimons $= 120$ ist, das specifische Volum von Sb_2O_3 zu $2.120 + 3.32 = 336$, und das specifische Gewicht, da das Atomgewicht von $Sb_2O_3 = 1913$ ist, zu $\frac{1913}{336} = 5{,}69$.

In einigen anderen Oxyden aber kann das specifische Volum des Sauerstoffes nicht zu 32 angenommen werden. Oxydirt man z. B. 1 Atomgewicht Zinn (735 Grammen), welches 101 Cubikcentimeter erfüllt, zu Zinnoxyd, so verursachen die zutretenden 2 Atomgewichte Sauerstoff eine Volumszunahme von 32 Cubikcentimetern; 1 Atomgewicht (100 Grammen) Sauerstoff erfüllt also in diesem Oxyd einen Raum von 16 Cubikcentimetern. Ausser für $Sn\,O_2$ ist auch noch für $Sb\,O_2$ und $Cr_2\,O_3$ anzunehmen, der Sauerstoff sei in ihnen mit dem specifischen Volum 16 enthalten. Für die Oxyde $Cu_2\,O$, $Ag\,O$, $Hg_2\,O$, $Mo\,O_3$ ist endlich anzunehmen, in ihnen habe der Sauerstoff das specifische Volum 64.

18) In ähnlicher Weise suchte ich in der angegebenen Schrift noch für mehrere andere Classen von Verbindungen auf die specifischen Volume zu schliessen, mit welchen die Bestandtheile in ihnen enthalten sind. Diese Schlüsse geben vorläufig noch weiter nichts ab als einfache Ausdrücke für die Beobachtungen der Dichtigkeit oder des specifischen Volums. Sie gewinnen dadurch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass wenige Annahmen in ihnen hinreichen, um eine grosse Zahl von Thatsachen in einen einfachen wissenschaftlichen Zusammenhang zu bringen und in genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen auszudrücken; und diese Wahrscheinlichkeit vergrössert sich, wenn man sieht, dass an einer grossen Menge chemischer Verbindungen, welche bei der ersten Prüfung der hier mitgetheilten Betrachtungsweise nicht berücksichtigt wurden, diese sich bei späteren Untersuchungen genügend bestätigt*). Ich kann somit nicht anders, als die Ansichten, welche ich in der mehrerwähnten Arbeit über das specifische Gewicht der chemischen

*) Ich hoffe bald Musse zur Zusammenstellung dieser Untersuchungen zu gewinnen; in einer Uebersicht von Arbeiten, wie ich sie hier zu geben habe, ist für sie kein Platz, da ich hier nur über das bisher Gearbeitete zu berichten habe, und da ausserdem jedes Neue nicht ohne genügende Beweisführung, welche hier viel zu weitläufig würde, mitgetheilt werden darf. Ich glaube so wenig hier etwas Neues geben zu dürfen, dass ich selbst Zahlenbestimmungen aus den früheren Arbeiten, für welche eine Verbesserung als nöthig erkannt ist, hier noch ungeändert mitgetheilt habe; so für das Magnesium und für das Quecksilber, dessen specifisches Volum, wie es 4 angegeben wurde, für den flüssigen Zustand gilt, dessen specifisches Volum aber eigentlich aus der Dichtigkeit des Quecksilbers im festen Zustande bestimmt werden müsste, wenn man untersuchen will, wie das specifische Volum der festen Quecksilberverbindungen aus dem des Quecksilbers abzuleiten ist. Doch sind diese Irrthümer nicht bedeutend und für hier, wo nur ein *Resumé über meine Betrachtungsweise* zu geben war, von keinem Belang.

Verbindungen zu begründen suchte, noch immer als die geeignetsten zu betrachten, wenn auch für einzelne Zahlenbestimmungen, die ich damals aufstellte, Berichtigungen sich mir als nöthig erwiesen haben. Mehrere andere Betrachtungsweisen sind noch seit 1839 über diesen Gegenstand aufgestellt worden, deren genauere Analyse hier indess um so weniger nöthig erscheint, da ihre Unrichtigkeit meist schon an anderen Orten dargethan worden ist. Ich rechne hierher die Ansichten von Persoz*), Ammermüller**), die neueren von Schröder***), von Baudrimont†) u. a. Auch eine bereits von Dumas††) versuchte Ansicht, welcher später von L. Gmelin†††) Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, — wonach man nicht die von äquivalenten Gewichtsmengen erfüllten Räume, sondern die Mengenverhältnisse der in gleichen Volumen verschiedener Stoffe enthaltenen Atome untersuchen soll, — hat sich nicht als die rationelle Forschung befördernd bewährt.

19) Nur mit steter Rücksicht darauf, dass die Betrachtungsweise, welche sich dem in dem Vorstehenden Mitgetheilten gemäss über die Volumverhältnisse der Bestandtheile in den festen chemischen Verbindungen gebildet hat, nur eine relativ wahrscheinliche ist, darf man weitere Folgerungen aus ihr versuchen, denen nicht mehr Geltung zuzuschreiben ist, als der Wahrschein-

---

*) *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, 1839. *p.* 245 *ss. u.* 831 *ss.* Vergl. L. Gmelin in der 4. Auflage seines Handbuchs der Chemie, I. Theil. S. 58 u. 74.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. XLIX. S. 341 u. f. Vergl. Liebig's u. Wöhler's Annalen, Bd. XL. S. 180 und L. Gmelin a. e. a. O., S. 74 u. f.

***) Die Molecülärvolume der chemischen Verbindungen. Mannheim, 1843; vergl. Jolly in den Heidelberger Jahrbüchern für 1844, No. 24 u. 25, S. 373 u. f. und meine Bemerkungen zur Volumtheorie. Braunschweig, 1844.

†) *Traité de Chimie*, *T. I.* 1844. *p.* 128 *ss.* Baudrimont reducirt die Atomgewichte, indem er das halbe Atomgewicht des Wassers als Einheit setzt, und glaubt zu finden, *qu'il existe sensiblement un rapport simple entre les poids spécifiques et les poids moléculaires ramenés* (wie eben angegeben) *au même terme de comparaison.* Es gehört indess viel Sensibilität dazu, um diess einzusehen. Beiläufig bemerkt, beruht der Einwurf, welchen Baudrimont a. a. O. S. 136 u. f. gegen meine Ansichten macht, auf der Nichtbeachtung des oben unter 19 Gesagten.

††) Vgl. Thénard, *Traité de chimie*, *T. V. p.* 445 *ss.* der neuesten Ausgabe.

†††) Handbuch der Chemie; 4. Auflage, Bd. I. S. 53, 57, 78. Vergl. *meine Kritik in* Poggendorff's Annalen, Bd. LIV. S. 202 u. f.

lichkeit ihrer Grundlage entspricht. Solche Folgerungen sind z. B. diejenigen, welche sich aus den specifischen Volumen der Salze für die grössere Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffsäurentheorie ziehen lassen*); in näherem Zusammenhange mit dem Gegenstande, der uns hier beschäftigt, stehen indess einige Folgerungen in Bezug darauf, wie Bestandtheile, welche selbst nicht isomorph sind, doch analoge isomorphe Verbindungen bilden können.

Man war früher der Ansicht, dass zwei Bestandtheile selbst isomorph sein müssen, wenn ihre analogen Verbindungen isomorph sind. So z. B. schloss man auf den Isomorphismus der Elemente daraus, in wiefern ihre analogen Verbindungen isomorph sind. Eine directe Controle für solche Schlussfolgerungen war schwierig, in sofern die meisten Elemente in Formen des regulären Systems krystallisiren; Körper aber, welche in keiner Art analog und gar nicht als isomorph zu betrachten sind, kommen in ganz gleichen Formen des regulären Systems vor, so dass auch umgekehrt gleiche Krystallgestalt in diesem System nicht als Beweis für Isomorphismus gelten kann. Hingegen lernte man Beispiele kennen, dass elementare Körper nicht isomorph zu sein brauchen, obgleich analoge Verbindungen von ihnen isomorph sind. Das Letztere gilt z. B. für viele analoge Verbindungen von Phosphor und Arsenik, aber der Phosphor selbst hat eine reguläre, das Arsenik eine hexagonale Krystallform. Berücksichtigt man, dass nach den am sichersten constatirten Fällen von Isomorphismus mit dem Statthaben desselben stets vollkommene oder annähernde Gleichheit des specifischen Volums verbunden ist, berücksichtigt man ferner, welche Resultate sich oben als die wahrscheinlichsten für die Zusammensetzung der Verbindungen nach Volum herausgestellt haben, so kann man sich leicht davon überzeugen, dass die entsprechenden Elemente isomorpher analoger Verbindungen nicht nothwendig selbst isomorph zu sein brauchen; aber man kann sich auch Rechenschaft davon geben, wie aus Bestandtheilen, deren specifische Volume zu verschieden sind, als dass für sie Isomorphismus statthaben könnte, doch analoge Verbindungen sich bilden können, deren

---

*) Vergl. *meine Schrift*: Ueber das specifische Volum der chemischen *Verbindungen, S. 52 u. f.*

specifische Volume sich hinlänglich nahe gleich sind, um Isomorphismus zuzulassen*).

Zwei Körper können z. B. im isolirten Zustande ganz verschiedene specifische Volume haben und doch analoge Verbindungen bilden, welche isomorph sind und deren specifische Volume sich dem Verhältniss der Gleichheit nähern, in der Art, dass der eine Körper mit einem andern specifischen Volum in die Verbindungen eingeht, als sein ursprüngliches ist. Ist das geänderte specifische Volum dieses Körpers demjenigen nahe gleich, mit welchem der andere Körper in seinen Verbindungen enthalten ist, so müssen durch Vereinigung mit denselben Volumen anderer Bestandtheile analoge Verbindungen entstehen, deren specifische Volume nahe gleich sind. Auch in der Art können isomorphe analoge Verbindungen nicht isomorpher Bestandtheile entstehen, dass der gemeinschaftliche Bestandtheil in beiden Verbindungen mit verschiedenem specifischen Volum enthalten ist. Chrom und Eisen an und für sich sind sicher nicht isomorph; das specifische Volum des ersteren ist 69, das des letzteren 44; das Verhältniss zwischen beiden weicht von dem der Gleichheit zu sehr ab. Aber in das Chromoxyd geht der Sauerstoff mit dem specifischen Volum 16, in das Eisenoxyd mit dem specifischen Volum 32 ein (17); das specifische Volum von $Cr_2\,O_3$ ist $2.69 + 3.16 = 186$, das von $Fe_2\,O_3$ ist $2.44 + 3.32 = 184$; diese Zahlen sind sich fast vollkommen gleich, und die Verbindungen, wofür sie gelten, können somit isomorph sein, wie es auch der Fall ist. Noch häufiger bilden Körper, welche selbst nicht isomorph sind, analoge isomorphe Verbindungen in der Art, dass sie sich mit überwiegenden Mengen derselben anderen Bestandtheile vereinigen. Titan (spec. Volum = 57) hat ein von dem des Eisens (spec. Volum = 44) sehr abweichendes specifisches Volum und ist deshalb mit diesem schwerlich isomorph; das Zutreten von 1 Atom Eisen und 3 Atomen Sauerstoff (spec. Volum des letztern hier = 32) bringt die Verbindungen $Ti\,Fe\,O_3$ mit dem specifischen Volum $57 + 44 + 3.32 = 197$ und $Fe_2\,O_3$ mit dem specifischen Volum $2.44 + 3.32 = 184$ hervor; die Zahlen 197 und 184 nähern sich dem Verhältniss der Gleichheit so weit, dass die Verbindungen, denen sie angehören, isomorph sein können. Wahr-

*) *Poggendorff's* Annalen, Bd. LIII. S. 446 u. f.

scheinlich geschieht es auf diese Art, dass Körper, welche gar keine Analogie und sicher an und für sich keinen Isomorphismus zeigen, wie Chlor und Mangan, doch isomorphe analoge Verbindungen bilden können, wenn sie nur mit überwiegend viel von denselben andern Bestandtheilen verbunden sind. Es ist hiernach nicht eine Aehnlichkeit zwischen Chlor und Mangan, weshalb analoge überchlorsaure und übermangansaure Salze isomorph sind, sondern der Umstand, dass in beiderlei Verbindungen dieselben Bestandtheile in denselben Verhältnissen (1 Atom Metall mit 8 Atomen Sauerstoff) in solcher Menge vorwalten, dass die Verschiedenheit der in geringerer Menge darin enthaltenen anderen Körper (Chlor oder Mangan) überwogen wird. Unter solchen Umständen, bei Vorhandensein überwiegend grosser Quantitäten gemeinsamer Bestandtheile, könnten also auch wohl Verbindungen isomorph sein, in deren einer ein kleiner Chlorgehalt der andern durch Wasserstoff vertreten wäre u. s. f. Begreiflicher Weise ist aber zur Bildung isomorpher analoger Verbindungen aus nicht isomorphen Körpern ein Zutreten von um so weniger der gemeinsamen Bestandtheile nothwendig, je geringer die Verschiedenheit jener Körper schon an und für sich, namentlich die Verschiedenheit des specifischen Volums ist.

20) Gehen wir jetzt über zu den Resultaten, welche sich in Beziehung auf das specifische Volum der Flüssigkeiten ergeben haben. Die Untersuchungen, welche hier besonders in Bezug auf Verbindungen aus der organischen Chemie angestellt wurden, haben für unsern Gegenstand um so mehr Interesse, als sich bei ihnen klarer herausgestellt hat, wie die Aenderung der specifischen Volume durch die Temperatur aufzufassen ist, welche Berücksichtigung bei der Untersuchung der festen Verbindungen jetzt nur noch unvollkommen möglich ist.

Ich fand 1841 *), dass analoge flüssige Verbindungen gleiche Differenzen ihrer specifischen Volume haben, dass z. B. das specifische Volum jeder Aethylverbindung um 234 grösser ist als das der entsprechenden Methylverbindung, das specifische Volum jedes Säurehydrats um 534 kleiner als das der Verbindung der Säure mit Aethyloxyd, und um 300 kleiner als das der Verbin-

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LIII. S. 207; vollständiger Liebig's u. Wöhler's Annalen, Bd. XLI. S. 79 u. f. u. 169 u. f.

dung der Säure mit Methyloxyd, uud dass solche Regelmässigkeiten für alle analoge Flüssigkeiten gelten. Es ist kaum nöthig, einige Beispiele hierfür zu geben:

Substanz.	Atom-Gewicht.	Spec. Gewicht.	Spec. Volum.	Differenz.
Aethyljodid	1942	1,907	1018	234.
Methyljodid	1766	2,253	784	
Essigsaures Aethyloxyd	1100	0,886	1241	234.
essigsaures Methyloxyd	925	0,919	1007	
Benzoësaures Aethyloxyd	1875	1,054	1779	234.
benzoësaures Methyloxyd	1700	1,1	1545	

Ich bemerkte damals bereits, dass diese Differenzzahlen nur approximative Grössen seien, indem die Constanz der Differenz eigentlich nur für gleichweit von den Siedepuncten abstehende Temperaturen gelte.

21) Ich untersuchte später genauer, in welcher Weise die Temperatur bei der Betrachtung der specifischen Volume zu berücksichtigen ist. Schröder hatte schon 1841 *) angegeben, dass die specifischen Volume der Flüssigkeiten bei Temperaturen zu vergleichen seien, wobei ihre Dämpfe gleiche Spannkraft haben. Ich zeigte 1842 **), dass der Alkohol ($C_4 H_{12} O_2$), welcher die Elemente von Aether ($C_4 H_{10} O$) und Wasser ($H_2 O$) enthält, bei seinem Siedepuncte ein specifisches Volum hat, welches der Summe der specifischen Volume von Aether und Wasser bei ihren Siedepuncten gleich ist. Die Siedepuncte dieser Körper sind aber die Temperaturen, wo die Spannkräfte ihrer Dämpfe dem Luftdrucke, also auch unter einander, gleich sind. Ganz das Gleiche findet auch bei niedrigeren Temperaturen von gleicher Dampfelasticität statt. Eine Spannkraft = 313 Millimeter Quecksilberhöhe haben z. B. die Dämpfe des Alkohols bei 57°, die des Aethers bei 16°, die des Wassers bei 77°. Das specifische Volum des Alkohols ist bei 57° = 762, das des Aethers bei 16° = 647, das des Wassers bei 77° = 115; es ist 762 = 647 + 115.

Die specifischen Volume der Flüssigkeiten dürfen also zur Vergleichung nicht bei Temperaturen, welche durch dieselben

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LII. S. 282 u. f.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. LVI. S. 371 u. f. Liebig's und *Wöhler's Annalen*, Bd. XLVI. S. 215 u. f.

Thermometergrade bestimmt sind, gemessen werden, sondern, da das specifische Volum von der Wärme abhängt, bei solchen Temperaturen, wo die Wärme gleichen Einfluss auf die Flüssigkeiten ausübt, d. h. wo die Dämpfe derselben gleiche Spannkraft haben. Solche Temperaturen nennt man correspondirende; die Siedepuncte der Flüssigkeiten, wie sie bei demselben Luftdrucke sich ergeben, sind z. B. correspondirende Temperaturen zur Betrachtung der specifischen Volume derselben. Eine Temperatur von 57° für den Alkohol ist correspondirend mit einer von 16° für den Aether, weil bei diesen Wärmegraden die Dämpfe der beiden Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben.

Nur für wenige Flüssigkeiten sind die Spannkräfte der Dämpfe für viele verschiedene Wärmegrade und somit die correspondirenden Temperaturen genau ermittelt. Um auch für die anderen Flüssigkeiten diese mindestens annähernd zu haben, setzt man mit Dalton voraus, dass die Spannkräfte der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei gleichweiten Abständen von den Siedepuncten annähernd gleich seien, und braucht als correspondirende Temperaturen gleichweit von den Siedepuncten abstehende.

22) Durch eine genauere Vergleichung der specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen habe ich in letzterer Zeit *) die specifischen Volume, mit welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Verbindungen enthalten sind, hinlänglich genau zu bestimmen gesucht, um das specifische Volum und somit die Dichtigkeit jeder aus diesen Elementen bestehenden flüssigen Verbindung, deren atomistische Zusammensetzung und Siedepunct bekannt sind, für jede Temperatur in grosser Uebereinstimmung mit den Beobachtungen berechnen zu können.

Es führte hierzu vorzüglich die Wahrnehmung, dass für correspondirende Temperaturen 1 Atomgewicht (100 Gewichtstheile) Sauerstoff denselben Raum in einer flüssigen Verbindung einnimmt, wie 2 Atomgewichte (12,5 Gewichtstheile) Wasserstoff. Alkohol ($C_4 H_{12} O_2$) und Essigsäurehydrat ($C_4 H_8 O_4$) unterscheiden sich z. B. in ihren Formeln darin, dass in dem letztern 2 Atome Sauerstoff mehr und 4 Atome Wasserstoff weniger enthalten sind

---

*) *Liebig's u. Wöhler's* Annalen, Bd. L. S. 71 u. f.

als in dem ersteren, mit anderen Worten, dass 4 Atome Wasserstoff des ersteren durch 2 Atome Sauerstoff in dem letzteren vertreten sind; und da das specifische Volum von O_2 dem von H_4 gleich ist, so haben Alkohol und Essigsäurehydrat bei correspondirenden Temperaturen gleiches specifisches Volum. Das Atomgewicht des Essigsäurehydrats ist 750, der Siedepunct 118°; das Atomgewicht des Alkohols ist 575, der Siedepunct 78°. 750 Grammen Essigsäure erfüllen bei 16°, d. h. bei einer Temperatur von 102° unter dem Siedepuncte, einen Raum von nahe 700 Cubikcentimetern, und denselben Raum erfüllen 575 Grammen Alkohol bei einer Temperatur von 102° unter dem Siedepuncte, d. h. bei —24°.

Bezeichnen wir nun das specifische Volum des Sauerstoffes durch (O), das des Wasserstoffes durch (H), so ist nach dem Vorhergehenden (O) = 2 (H). Es ist aber nach Beobachtungen das specifische Volum des Wassers (H_2O) bei dem Siedepuncte desselben

$$2\,(H) + (O) = 117,$$

und hieraus ergiebt sich (H) = 29,25 und (O) = 58,5 als die specifischen Volume, mit welchen Wasserstoff und Sauerstoff in flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben enthalten sind.

Suchen wir nun (C), das specifische Volum des Kohlenstoffes. Nach Beobachtungen ist das specifische Volum des Aethers ($C_4H_{10}O$) bei dem Siedepuncte desselben = 663. Dieses ist die Summe von 4 (C) + 10 (H) + (O). Nach dem Vorhergehenden ist aber 10 (H) + (O) = 10 . 29,25 + 58,5 = 351, und diese Zahl von 663 abgezogen, bleiben 312 als der Werth von 4 (C). Also ist (C) = 78; diess ist das specifische Volum des Kohlenstoffes in flüssigen Verbindungen bei den Siedepuncten derselben.

Es bietet für die Rechnungen Vortheile dar, die specifischen Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Producte zu betrachten, welche *einen* gemeinsamen Factor haben. Die eben gefundenen Zahlen kann man sehr einfach so ausdrücken:

$$(C) = 78 = 8 \times 9{,}75;\quad (H) = 29{,}25 = 3 \times 9{,}75;$$
$$(O) = 58{,}5 = 6 \times 9{,}75.$$

Die specifischen Volume, welche die Elemente in flüssigen Verbindungen bei Temperaturen unter den Siedepuncten haben, sind kleiner als bei diesen. Man kann diese Verminderung als *ein Kleinerwerden* des gemeinsamen Factors 9,75 ansehen; die-

ses hat man aus vielen Beobachtungen bestimmt. Für eine Temperatur, welche D Grade unter dem Siedepuncte liegt, ist dieser Factor um $D.0{,}01$ kleiner als bei dem Siedepuncte selbst. In einer Verbindung, welche bei 80° siedet, ist das specifische Volum des Kohlenstoffes bei 60° (also bei 20° unter dem Siedepuncte) $= 8 \times (9{,}75 - 20.0{,}01) = 8 \times 9{,}55 = 76{,}4$; in einer Verbindung, welche bei 137° siedet, ist das specifische Volum des Sauerstoffes bei 13° (D ist also hier $= 137 - 13 = 124$) $= 6 \times (9{,}75 - 124.0{,}01) = 51{,}06$.

Man kann diess in folgender Weise zusammenfassen: Das specifische Volum einer flüssigen Verbindung, welche aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff und c Atomen Sauerstoff besteht, ist für eine Temperatur, welche um D° von dem Siedepuncte der Verbindung absteht, ausgedrückt durch:

$$(8\,a + 3\,b + 6\,c) \times (9{,}75 - 0{,}01\,D).$$

Es sei z. B. nach dieser Formel das specifische Volum und specifische Gewicht des Kohlensäureäthers für 19° zu berechnen. Es siedet dieser bei 126°, D ist also hier $= 126 - 19 = 107$. Die atomistische Zusammensetzung des Kohlensäureäthers ist $C_5\,H_{10}\,O_3$; sein specifisches Volum bei 19° muss also nach der obigen Formel sein:

$$(8.5 + 3.10 + 6.3) \times (9{,}75 - 0{,}01.107) = 88 \times 8{,}68 = 764,$$

und da das Atomgewicht des Kohlensäureäthers $= 737{,}5$ ist, so muss sein specifisches Gewicht bei 19° $= \frac{737{,}5}{764} = 0{,}97$ sein.

Für das Nelkensäurehydrat ist die Formel $C_{20}\,H_{24}\,O_4$, der Siedepunct 243°, das Atomgewicht $= 2050$. Will man das specifische Gewicht desselben für 8° berechnen, so hat man zuerst $D = 243 - 8 = 235$, und das specifische Volum desselben gegeben durch:

$$(8.20 + 3.24 + 6.4) \times 9{,}75 - 0{,}01.235) = 1894,$$

woraus sich das specifische Gewicht zu $\frac{2050}{1894} = 1{,}08$ berechnet.

Fehlt von den eben in Rede stehenden Elementen einer ganz in einer Verbindung, so kann man diess betrachten, als ob von ihm 0 Atome darin enthalten seien. Eine Verbindung $C_2\,H_2$, welche bei 85° siedet, hat z. B. bei 15° das specifische Volum:

$$(8.2 + 3.2) \times (9{,}75 - 0{,}01.70) = 199,$$

und da das Atomgewicht von C_2H_2 = 162,5 ist, so berechnet sich daraus das specifische Gewicht für 15° zu $\frac{162,5}{199} = 0,82$.

Was die genauere Bestimmung der Zuverlässigkeit der hier mitgetheilten Formel und weitere Folgerungen aus ihr betrifft, so muss ich hier auf die zuletzt erwähnte Abhandlung verweisen.

Die specifischen Volume, mit welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in flüssigen Verbindungen enthalten sind, sind am sichersten ermittelt, sicherer als diejenigen, welche man dem Schwefel, dem Stickstoff und dem Chlor in solchen Verbindungen beizulegen hat. In der erwähnten Abhandlung habe ich indess für diese letzteren Körper approximative Bestimmungen versucht.

23) Schröder hat in Betreff des specifischen Volums flüssiger Verbindungen mehrere Arbeiten publicirt, welche hier noch zu erwähnen sind. Bereits 1841 sprach er aus *), dass die specifischen Volume der Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen in einfachen Verhältnissen stehen sollen, und hat seitdem den Beweis dafür wiederholt in sehr verschiedener Art und mit starken Widersprüchen zu geben versucht **). Es ist dieser noch in keiner Art geführt; denn aus denselben Beobachtungen 1843 beweisen wollen, dass die specifischen Volume von Wasser, Aether und Alkohol in den einfachen Verhältnissen 3 : 17 : 20 stehen, und 1844, dass sie in den einfachen Verhältnissen 1 : 5 : 6 stehen, beweist nichts. Schröder hat indess mit seinen zuletzt geäusserten Ansichten die Aufstellung einer Formel in Verbindung gebracht, welche, obgleich ihre Grundlagen nach den besten Beobachtungen unrichtig sind, doch das specifische Volum und specifische Gewicht vieler aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen ausdrückt. In einer später, als die zuletzt citirte Abhandlung von mir, publicirten, aber unabhängig von derselben geführten Untersuchung ***) hat auch er Beweise dafür beigebracht, dass das specifische Volum des Sauer-

---

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LII. S. 282 u. f.

**) Die Moleculärvolume der chemischen Verbindungen, Mannheim 1843, S. 125 u. f. (vgl. meine Bemerkungen zur Volumtheorie, Braunschweig 1844, S. 111 u. f.). Die Siedehitze der chemischen Verbindungen u. s. w., Mannheim 1844; im Auszug Poggendorff's Annalen, Bd. LXII. S. 341 u. f. (vgl. meine Kritik in Poggend. Ann. Bd. LXIII. S. 311.)

***) *In der zuletzt citirten Schrift:* Die Siedehitze u. s. w.

stoffes in Flüssigkeiten bei correspondirenden Temperaturen das Doppelte von dem des Wasserstoffes ist. Er machte die weitere Annahme, das specifische Volum des Kohlenstoffes sei dem des Sauerstoffes gleich, eine Annahme, welche weder *a priori* zu machen ist, noch von den Beobachtungen bestätigt wird, wie wir 22 sahen. Schröder bestimmte nach dieser Annahme das specifische Volum des Kohlenstoffes zu klein, das des Wasserstoffes und das des Sauerstoffes hingegen zu gross, welche Fehler sich bei vielen organischen Verbindungen ziemlich compensiren, so dass er auf diese Grundlagen hin Rechnungen anstellen konnte, welche mit vielen Beobachtungen in guter Uebereinstimmung stehen. Sucht man seine Berechnungsweise, so gut es geht, in einer Formel auszudrücken, so wird diese, für den Gebrauch der Berzelius'schen Atomgewichte, folgende. Das specifische Volum einer Verbindung, welche aus a Atomen Kohlenstoff, b Atomen Wasserstoff, c Atomen Sauerstoff besteht, wäre für eine um D° von dem Siedepuncte der Verbindung abstehende Temperatur:

$$(a + \tfrac{1}{2} b + c) \times (129{,}64 - 0{,}1594\, D + 0{,}0003125\, D^2).$$

Dieselben Voraussetzungen, welche dieser Formel zu Grunde liegen und den besten jetzt bekannten Beobachtungen widersprechen, sind auch die Basis von Schröder's neuesten (in dem zuletzt citirten Werke von 1844 aufgestellten) Ansichten über einfache Verhältnisse zwischen den specifischen Volumen der Flüssigkeiten.

24) In dem Vorhergehenden ist gezeigt, in welcher Weise der Einfluss der Temperatur bei der Betrachtung der specifischen Volume der Flüssigkeiten zu berücksichtigen ist. Schwieriger ist es, anzugeben, in welcher Weise eine solche Berücksichtigung für feste Körper zu nehmen ist, welche Temperaturen für diese als correspondirende zu betrachten sind. Untersuchungen über diesen Gegenstand *) machen es wahrscheinlich, dass hier gleichweit von den Schmelzpuncten abstehende Temperaturen als correspondirende betrachtet werden können. Wir kennen aber die Ausdehnung durch die Wärme für die festen Körper, welche hierauf untersucht worden sind, nur für geringe Temperaturgrenzen mit Sicherheit, und es lassen sich jetzt noch nicht die specifischen Volume aller festen Körper für gleichweit von ihren Schmelz-

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LVI. S. 379 u. f.

puncten abstehende Temperaturen genauer angeben. Für solche Körper, welche nahe gleiche Schmelzpuncte haben, bezeichnen dieselben Thermometergrade auch correspondirende Temperaturen, und für solche hat sich ergeben, dass die Zunahmen ihrer specifischen Volume durch gleiche Temperaturerhöhung dieselben sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen. So vergrössert sich durch Erwärmung von 0 bis 100° ein specifisches Volum Zink um nahe gleichviel wie ein specifisches Volum Wismuth oder ein specifisches Volum Zinn; dieselbe Temperaturerhöhung vergrössert um nahe gleichviel ein specifisches Volum Gold und ein specifisches Volum Kupfer, oder ein specifisches Volum Platin und ein specifisches Volum Palladium. Das specifische Volum des Goldes bei 0° zu 65 gesetzt, ist das des Kupfers = 44; durch Erwärmung um 100° wird das erstere zu 65,23, das letztere zu 44,23.

Diese Betrachtungsweise, dass für feste Körper gleichweit von den Schmelzpuncten abstehende Temperaturen correspondirende seien, giebt einen Begriff darüber, weshalb für einige Bestandtheile, z. B. das Kalium, in den Verbindungen ein anderes specifisches Volum anzunehmen ist, als sie im isolirten Zustande zeigen (16). Es sind uns jetzt noch die specifischen Volume aller festen Körper nur für mittlere Temperatur, oder eine davon nur wenig abstehende, durch die Beobachtungen gegeben, die Schmelzpuncte selbst für nur wenige unorganische Substanzen bestimmt. Es ist möglich, dass das specifische Volum, welches wir dem Kalium in seinen Salzen, in dem schwefelsauren Salze z. B., beilegen und welches von dem für das Kalium im isolirten Zustande bei mittlerer Temperatur beobachteten verschieden ist, doch diesem auch im isolirten Zustande angehört, aber für eine Temperatur, welche von dem Schmelzpuncte des Kaliums so weit absteht wie die mittlere Temperatur von dem Schmelzpuncte des schwefelsauren Kali's. Doch lassen sich auch ernstliche Einwürfe gegen diese Betrachtungsweise machen, welche vor genauerer Bestimmung des Schmelzpunctes und des Ausdehnungsvermögens vieler unorganischer Substanzen nicht gelöst werden können.

25) Es mag hier noch einiger Entdeckungen Erwähnung geschehen, welche eine Abhängigkeit des Siedepunctes von der atomistischen Constitution ausser Zweifel gesetzt haben.

Ich zeigte 1841, dass analoge Verbindungen gleiche Differenz der Siedepuncte haben, und habe seitdem wiederholt neue Beweise dafür beigebracht *). So z. B. enthalten die essigsauren (Acetyl-) Verbindungen alle in ihren Formeln C_2H_4 mehr als die entsprechenden ameisensauren (Formyl-) Verbindungen, und die ersteren sieden alle um 19° höher als die entsprechenden letzteren.

Substanz.	Siedepunct.
Essigsäurehydrat	118°
Ameisensäurehydrat	99°.
Acetylsuperchlorid	76°
Formylsuperchlorid	57°.
Essigsaures Aethyloxyd	74°
ameisensaures Aethyloxyd	55°.
Essigsaures Methyloxyd	55°
ameisensaures Methyloxyd	36°.

Eben so enthalten die Aethylverbindungen in ihren Formeln C_2H_4 mehr als die entsprechenden Methylverbindungen, und sieden um 19° höher als diese.

Substanz.	Siedepunct.
Aethyljodid	65°
Methyljodid	46°.
Alkohol	78°
Holzgeist	59°.
Ameisensaures Aethyloxyd	55°
ameisensaures Methyloxyd	36°.
Benzoësaures Aethyloxyd	209°
benzoësaures Methyloxyd	190°.
Essigsaures Aethyloxyd	74°
essigsaures Methyloxyd	55°.
Salpetersaures Aethyloxyd	85°
salpetersaures Methyloxyd	66°.

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LIV. S. 207. Liebig's u. Wöhler's Annalen, Bd. XLI. S. 86 u. f. und 169 u. f. Meine Bemerkungen zur Volumtheorie, S. 131 u. f. Am vollständigsten in Liebig's und Wöhler's Annalen, Bd. L. S. 128 u. f.

Bei solchen analogen Verbindungen entspricht der doppelten Zusammensetzungsdifferenz die doppelte Siedepunctsdifferenz, der dreifachen die dreifache u. s. f. So enthalten die Amylverbindungen in ihren Formeln $C_8 H_{16} = 4 . C_2 H_4$ mehr als die entsprechenden Methylverbindungen, und sieden um $4.19° = 76°$ höher als diese; sie enthalten in ihren Formeln $C_6 H_{12} = 3 . C_2 H_4$ mehr als die entsprechenden Aethylverbindungen, und sieden um $3.19° = 57°$ höher als diese; z. B.:

Substanz.	Siedepunct.
Amyloxydhydrat	135°
Aethyloxydhydrat	78°.
Amyljodid	122°
Aethyljodid	65°.
Essigsaures Amyloxyd	131°
essigsaures Aethyloxyd	74°.

Dieselbe Zusammensetzungs- und Siedepunctsdifferenz haben die entsprechenden valeriansauren und essigsauren Verbindungen.

Substanz.	Siedepunct.
Valeriansäurehydrat	175°
Essigsäurehydrat	118°.
Valeriansaures Aethyloxyd	131°
essigsaures Aethyloxyd	74°.

Ganze Reihen analoger Verbindungen weisen diese Regelmässigkeit nach; es sind z. B. die Formeln und Siedepuncte von:

Ameisensaurem Methyloxyd	$C_4 H_8 O_4$	36°
ameisensaurem Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 1 (C_2 H_4)$	$55 = 36 + 1.19$
essigsaurem Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 2 (C_2 H_4)$	$74 = 36 + 2.19$
buttersaurem Methyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 3 (C_2 H_4)$	$93 = 36 + 3.19$
buttersaurem Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 4 (C_2 H_4)$	$112 = 36 + 4.19$
valeriansaurem Aethyloxyd	$C_4 H_8 O_4 + 5 (C_2 H_4)$	$131 = 36 + 5.19.$

Mehrere andere solcher Reihen habe ich noch in der zuletzt angeführten Abhandlung (Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. L. S. 131 u. f.) mitgetheilt. Dort finden sich auch noch für andere Zusammensetzungsdifferenzen die zugehörigen Siedepunctsdifferenzen angegeben und an Beobachtungen geprüft. Die Belege *für diese Regelmässig*keiten sind jetzt sehr zahlreich; so z. B.

sieden die Hydrate von Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure u. a. um 44° höher als die Verbindungen dieser Säuren mit Aethyloxyd, und um 63° höher als die Verbindungen mit Methyloxyd; so siedet jede Alkoholart (Holzgeist, Alkohol, Kartoffelfuselöl) um 40° niedriger als das aus ihr bei der Einwirkung von Alkalihydraten in der Hitze oder von Platinschwarz in der Wärme entstehende Säurehydrat (Ameisen-, Essig-, Valeriansäurehydrat) u. s. f.

26) Zu meinen Arbeiten über den Siedepunct analoger Verbindungen sind später noch Untersuchungen von Gerhardt und in neuester Zeit besonders von Schröder gekommen. Gerhardt *) suchte für die Kohlenwasserstoffe zu ermitteln, welche Siedepunctsveränderung dem Zutreten von Kohlenstoff oder Wasserstoff zu der Formel entspreche; dieselben Differenzzahlen, und noch viele andere, hat Schröder **) zu ermitteln gesucht. Aus der Arbeit des Letzteren scheint hervorzugehen, dass gleiche Differenz der Siedepuncte sich bei gleicher Differenz der empirischen atomistischen Formel zeigen kann, wenn auch keine gleiche Differenz in der rationellen Constitution der zu betrachtenden Verbindungen (keine chemische Analogie) vorhanden ist. Schröder selbst ist indess der Ansicht, dass gleiche Differenz der Siedepuncte bei gleicher Differenz der empirischen atomistischen Formel auch gleiche Differenz in der rationellen Zusammensetzung (was die näheren Bestandtheile der Verbindungen betrifft) anzeige, und er hat, auf diese Ansicht gestützt, die rationelle Zusammensetzung vieler organischer Verbindungen zu bestimmen gesucht. Seine Resultate sind in chemischer Beziehung unhaltbar und auch sonst in keiner Weise begründet, was sich bei näherer Betrachtung der Art, wie sie gefunden wurden, deutlich herausstellt ***).

Noch hat Schröder die Bemerkung gemacht, dass die Formeln einiger Verbindungen, deren Aequivalent, wie es jetzt bestimmt ist, eine Condensation auf 2 Volume im Gaszustand anzeigt (Aether z. B.), doppelt genommen werden müssen, damit

*) In Quesneville's *Revue scientifique et industrielle, Tom. VIII. p.* 300 u. f., und in seinem *Précis de chimie organique, T. I. p.* 155 u. f.

**) Die Siedehitze der chemischen Substanzen; im Auszug in Poggendorff's Annalen, Bd. LXII. S. 184 u. f. und 337 u. f.

***) *Vgl. meine Kritik in* Poggend. Annalen, Bd. LXIII. S. 283.

bei der Vergleichung mit anderen Körpern, deren Aequivalent eine Condensation auf 4 Volume im Gaszustand anzeigt, die Differenzen in den Formeln den Siedepunctsdifferenzen richtig entsprechen. Darüber indess, in welcher Weise die Condensation im Gaszustande bei der Untersuchung der Siedepuncte zu berücksichtigen sei, sind neue Untersuchungen nothwendig, da durch die jetzt vorliegenden Beobachtungen entgegengesetzte Ansichten gleich unterstützt werden *).

II.

Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und über ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues Metall.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Der Verf. gab in der Sitzung vom 31. October zuerst eine geschichtliche Uebersicht von dem, was die Chemiker, die sich mit der Untersuchung der Tantalsäure und der Tantalite beschäftigten, beobachtet haben. Er führte darauf die bekannt gemachten Analysen der Tantalite von Fahlun, Kimito und Tamela in Finnland, Bodenmais in Baiern und von Nordamerika an und ging darauf zu den Untersuchungen der Tantalite über, die in dem Laboratorium des Verfassers theils von ihm selbst, theils von jüngeren Chemikern seit einer Reihe von Jahren ausgeführt worden sind.

Die meisten Analysen wurden mit dem Tantalite von Bodenmais in Baiern angestellt, von welchem der Verf. eine bedeutende Menge, mehr als ein halbes Pfund, vom Hrn. Dr. Wittstein in München zu einem sehr wohlfeilen Preise erhalten hatte. Es ergab sich, dass die Krystalle des baierischen Tantalits ungleich zusammengesetzt sind, sich aber bedeutend durch ein verschiedenes specifisches Gewicht unterscheiden. Die schwerste Varietät hatte das spec. Gewicht 6,390, die leichteste 5,701.

---

*) *Vgl. a. e. a. O.* S. 289 u. f.

Es wurden ferner zwei Arten des nordamerikanischen Tantalits untersucht; die eine, ohne bestimmten näheren Fundort, von einem spec. Gewichte von 5,708; die andere von Middletown in Connecticut, deren spec. Gewicht bei verschiedenen Wägungen von verschiedenen Bruchstücken zwischen 5,469 bis 5,495 befunden wurde.

Die Tantalite aus Finnland haben von allen das höchste spec. Gewicht; sie unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Krystallgestalt von denen aus Baiern und Nordamerika. Das specifische Gewicht von zwei untersuchten Stücken vom Tantalite von Tamela war 7,197 und 7,1877. Letzterer war ein Krystall und es zeigte sich bei der Analyse, dass in ihm ein nicht unbeträchtlicher Theil der Tantalsäure durch Zinnoxyd vertreten sei. Dasselbe hatte schon vor längerer Zeit Berzelius bei der Untersuchung des Tantalits von Fahlun in Schweden gefunden.

Als der Verf. die Tantalsäure aus dem baierischen Tantalite näher untersuchte, fand er, dass sie, aus verschiedenen Krystallen bereitet, ein verschiedenes spec. Gewicht zeigte, und er bemerkte, dass, je höher das spec. Gewicht der angewandten Tantalite war, desto grösser sich auch das der daraus dargestellten Säure zeigte. Er legte früher auf diese Versuche ein gewisses Gewicht. Als er indessen später eine Reihe von Untersuchungen über das spec. Gewicht der Titansäure anstellte und fand, dass dasselbe verschieden sei, je nach den Temperaturen, welchen sie ausgesetzt gewesen war, hat er diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Er wurde indessen dadurch veranlasst, in der Tantalsäure des Tantalits von Bodenmais mehr als eine Säure zu vermuthen, durch deren verschiedene relative Mengen die Verschiedenheiten im spec. Gewicht des Tantalits und der daraus dargestellten Säuren sich erklären liessen.

Indem er die verschiedenen Säuren in der Säure des baierischen Tantalits von einander zu trennen suchte, stiess er auf unerwartete Schwierigkeiten, und er konnte damit erst auf's Reine kommen, nachdem er sie mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite verglichen hatte.

Es wäre dem Verf. indessen nicht möglich gewesen, eine solche Vergleichung anstellen zu können, wenn er nicht von Berzelius einige Stücke des Tantalits von Tamela in Finnland erhalten hätte. *Aber die* Menge der daraus erhaltenen Tantal-

säure reichte nicht aus, um den Versuchen einige Ausdehnung zu geben, welche sie erst erlangen konnten, nachdem Hr. Baron v. Meyendorf die sämmtlichen Stufen vom finnländischen Tantalite aus seiner Sammlung dem Verfasser mitgetheilt hatte. Nur durch diese grosse Liberalität wurde derselbe in den Stand gesetzt, eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand anstellen zu können, deren wichtigste Resultate hier nur kurz mitgetheilt werden sollen.

Die Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite besteht wesentlich, wie der Verf. glaubt, nur aus einer Substanz; sie ist unstreitig wohl die, mit welcher Berzelius die meisten seiner Untersuchungen angestellt hat und die er in seinen Abhandlungen über die Tantalsäure und in den früheren Auflagen seines Lehrbuches beschreibt. Nur in der letzten Auflage desselben giebt er nach den von Wöhler erhaltenen Resultaten, der eine Tantalsäure aus dem Pyrochlor und aus dem baierischen Tantalite zu seinen Versuchen anwandte, der Tantalsäure einige Eigenschaften, welche der aus dem finnischen Tantalite bereiteten nicht zukommen.

Es versteht sich von selbst, dass für die Säure aus dem finnischen Tantalite der Name Tantalsäure beibehalten werden muss.

Die Säure aus dem baierischen Tantalite, mit dessen Untersuchung sich Berzelius nie beschäftigt hat, besteht aus zwei Säuren, von denen die eine sehr viele Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnischen Tantalite hat, und von welcher der Verf. in einer späteren Abhandlung umständlich sprechen wird. Auch die andere Säure hat Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, unterscheidet sich jedoch in mancher Hinsicht wesentlich von derselben. Sie ist das Oxyd eines Metalles, das sich von den bisher bekannten unterscheidet. Der Verfasser nennt dasselbe *Niobium*, und sein Oxyd *Niobsäure*, von Niobe, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Aehnlichkeit mit dem nach letzterem benannten Metalle anzudeuten.

Die Tantal- und die Niobsäure sind zwei metallische Säuren, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Titansäure und dem Zinnoxyde haben, und denen allen man wohl dieselbe atomistische Zusammensetzung zuschreiben könnte. Beide sind als Hydrate und im geglühten Zustande weiss, beide zeigen *eine starke* Feuererscheinung, wenn sie aus dem ungeglühten

Zustande in den geglühten übergehen. Die geglühte Tantalsäure wird erhitzt nur höchst unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb; beim vollständigen Erkalten werden beide aber so weiss, wie vor dem Glühen. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weisses Pulver ohne Glanz, die Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, von einem ähnlichen, wie ihn die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niobsäure vollkommen weiss erscheint.

Die Tantal- und die Niobsäure verbinden sich leicht mit den Alkalien und treiben beim Schmelzen die Kohlensäure aus denselben. Die Niobsäure bildet aber eine schmelzbarere Verbindung als die Tantalsäure.

Die Verbindungen der beiden Säuren mit Kali und Natron sind in Wasser auflöslich; beide Säuren sind auch in einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali auflöslich, sehr schwer auflöslich aber in einem Ueberschuss von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron. Aber das niobsaure Natron ist in überschüssigem Natron weit schwerlöslicher als das tantalsaure Natron und fast unlöslich darin. Ist die Tantalsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich auch im blossen Wasser das tantalsaure Natron lange nicht vollständig auf, sondern der grösste Theil bleibt darin unaufgelöst und bildet mit dem Wasser eine Milch. Diess findet beim Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron nicht statt. Das niobsaure Natron kann in deutlichen kleinen Krystallen und als krystallinisches Pulver erhalten werden und ist vollständig auflöslich in Wasser.

Aus der Auflösung der tantalsauren Alkalien fällt verdünnte Schwefelsäure in der Kälte die Tantalsäure lange nicht vollständig, wohl aber durch's Kochen, während die Niobsäure unter gleichen Umständen schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen wird. — Chlorwasserstoffsäure bringt in den Auflösungen des tantalsauren Natrons nur eine Opalisirung hervor, und durch ein grosses Uebermaass der Säure kann man eine beinahe vollständige Auflösung bewirken; beim Kochen fällt die Tantalsäure, aber nicht vollständig. In der Auflösung der Tantalsäure im Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure bringt Schwefelsäure eine

Fällung hervor. Die Auflösung von niobsaurem Natron wird durch Chlorwasserstoffsäure stark getrübt, aber nicht die ganze Menge der Niobsäure in der Kälte gefällt, wohl aber durch's Kochen; ist aber die Chlorwasserstoffsäure im grossen Uebermaass hinzugefügt worden, so fällt durch's Kochen nicht mehr die ganze Menge der Niobsäure nieder.

Oxalsäure bringt weder in den Auflösungen der tantalsauren noch der niobsauren Alkalien eine Fällung hervor, und entsteht eine Trübung bei Gegenwart von zu viel Alkali, so verschwindet sie durch ein Uebermaass von Oxalsäure. Essigsäure hingegen bewirkt Fällungen in jenen Auflösungen. Eben so werden die Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorammonium gefällt.

Wird die Auflösung des tantalsauren Natrons mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinctur darin einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung durch Galläpfeltinctur, wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weisser Niederschlag von Tantalsäure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Hinzufügung von Galläpfeltinctur dieselbe lichtgelbe Farbe an. — In den Auflösungen des niobsauren Natrons entsteht unter ähnlichen Umständen ein dunkel orangerother Niederschlag, von einer ähnlichen, doch nicht gleichen Farbe, wie er durch Galläpfeltinctur in Auflösungen der Titansäure hervorgebracht wird.

Freie Alkalien lösen beide Fällungen auf; sie entstehen auch selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatz von Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure.

Die Galläpfeltinctur scheint eins der besten Reagentien zu sein, um kleine Mengen von Tantal- und Niobsäure in sauren Flüssigkeiten aufzufinden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass, wenn in der Auflösung Oxalsäure, oder mehrere organische Säuren, die nicht flüchtig sind, zugegen sind, Galläpfeltinctur keine Fällungen giebt.

Hat man durch Schwefelsäure in der Auflösung von tantalsaurem Natron einen Niederschlag erhalten, so wird derselbe durch Kaliumeisencyanür gelb; in niobsauren Alkalien wird derselbe unter gleichen Umständen stark roth. Kaliumeisencyanid

giebt bei derselben Behandlung mit Tantalsäure eine weisse, mit Niobsäure eine stark gelbe Fällung.

Wird zu der Auflösung des tantalsauren Natrons eine Säure gesetzt und dann eine Zinkstange hineingestellt, so erfolgt dadurch keine Veränderung. — Die Auflösung des niobsauren Natrons wird aber unter ähnlichen Umständen bald schön blau, und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden war. Nach längerer Zeit wird die blaue Farbe schmuziger, endlich braun, und es setzt sich ein schwerer brauner Niederschlag ab. Da Wöhler eine ähnliche Erscheinung bei der Tantalsäure aus dem Pyrochlor, und G. Rose bei der des Uranotantals beobachtet haben, so könnte aus diesen Versuchen die Gegenwart der Niobsäure in beiden genannten Mineralien folgen.

Die Tantalsäure giebt vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz ein farbloses Glas, auch in der innern Flamme; die Niobsäure hingegen ein zwar farbloses Glas in der äusseren Flamme, aber in der innern ein schön blaues.

Das Tantalchlorid, durch Behandlung der Tantalsäure mit Kohle und Chlorgas erhalten, ist gelb, leicht schmelzbar und leicht flüchtig. Das Niobchlorid ist vollkommen weiss, unschmelzbar und sehr schwer flüchtig.

Wird über Tantalchlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dasselbe davon absorbirt, aber nicht besonders lebhaft, weil sich bei der ersten Einwirkung des Gases eine feste Rinde der erzeugten Verbindung bildet, die das darunter befindliche feste Chlorid gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt. Wird die entstandene Verbindung erhitzt, so wird in ihr, unter Erzeugung von Chlorammonium, Tantal reducirt. Diese Reduction geschieht indessen vollständig erst bei bedeutend hoher Temperatur. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden von Tantalmetall, die man gut vom anhängenden Chlorammonium abwaschen kann. An der Luft erhitzt, verbrennt das Metall unter starker Feuererscheinung zu weisser Tantalsäure. Von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wie diess auch schon Berzelius bemerkt hat, wohl aber schon in der Kälte merkwürdig schnell von einer Mengung von Salpeter- und Fluorwasserstoffsäure, wie diess auch schon Berzelius hervorgehoben hat.

Niobchlorid wird durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgase gelb und erhitzt sich sehr dadurch, unstreitig wohl, weil es wegen seiner Unschmelzbarkeit dem Gase eine weit grössere Oberfläche darbietet als das Tantalchlorid. Die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, wird sogleich, unter Bildung von Chlorammonium, schwarz durch reducirtes Niob; die Reduction geht schon bei einer niedrigeren Temperatur vor sich als die des Tantals. Das Niobmetall ist pulverförmig und schwarz, es wird eben so wenig wie das Tantal von Salpetersäure und Königswasser angegriffen, wohl aber leicht und schon in der Kälte von einer Mengung von Salpeter- und von Fluorwasserstoffsäure.

Nimmt man für die Tantalsäure und für die Niobsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung an, so ist das Atomgewicht des Niobs grösser als das des Tantals.

III.

Einige Notizen über das Jodkalium.

Von

C. F. Schönbein.

Es ist eine den Chemikern wohlbekannte Thatsache, dass stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Jodkalium nicht zersetzt, d. h. kein Jod aus diesem Salze abscheidet, dass folglich Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure nicht gebläut wird. Wie Millon's und meine eigenen Versuche gezeigt haben, wirkt selbst Salpetersäure, wenn vollkommen von salpetriger Säure frei und hinreichend mit Wasser verdünnt, nicht zersetzend auf das erwähnte Haloïdsalz ein. Enthält aber letzteres auch nur Spuren von jodsaurem Kali, so wird dessen wässerige Lösung den Stärkekleister bläuen, wenn man derselben etwas verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder irgend andere etwas kräftige unorganische oder organische Säure zufügt. Versteht sich, dass die schweflige Säure eine Ausnahme macht.

Um daher in dem Jodkalium den allerkleinsten Gehalt an jodsaurem Kali zu entdecken, löst man das zu prüfende Salz in Was-

ser auf, vermengt damit etwas Stärkekleister und setzt verdünnte Schwefelsäure zu; tritt Bläuung ein, so ist jodsaures Kali vorhanden.

Die mir bis jetzt im Handel vorgekommenen und von mir geprüften Sorten von Jodkalium habe ich frei von jodsaurem Kali gefunden, dagegen starke blaue Reactionen erhalten mit Jodkalium, das mit grosser Sorgfalt bereitet und deshalb auch für chemisch rein erklärt worden war.

Alles Jodkalium, durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinkes mit kohlensaurem Kali erhalten, zeigt die fragliche Bläuung nicht; was das Jodkalium betrifft, das man durch Zersetzung des Jodeisens oder Zinkeisens vermittelst Kalihydrats erhält, so vermag dasselbe, je nach Umständen, den Kleister zu bläuen oder auch nicht. Wenn das angewandte Kalihydrat, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, den Jodkaliumkleister bläut, so wird auch das hiervon erhaltene Jodkalium bei Zusatz einer Säure den Kleister färben; besitzt aber das Kalihydrat die erwähnte Eigenschaft nicht, so vermag auch das daraus gewonnene Jodkalium den Stärkekleister nicht zu bläuen.

Das aus Jod und einer Lösung kaustischen Kali's bereitete und zum Behufe der Zersetzung des hierbei entstehenden jodsauren Kali's auch noch so lange und heftig geglühte Jodkalium bläut immer den Stärkekleister noch merklich.

Ob diese Bläuung immer von vorhandenem jodsaurem Kali herrührt, will ich unentschieden lassen, obwohl man geneigt sein möchte, diese Annahme zu machen. Vielleicht stehen folgende Thatsachen, deren ich bereits in meinem Schriftchen: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege“ Erwähnung gethan, mit der so eben besprochenen Erscheinung im Zusammenhang. Wird Jodkalium, das, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, den Stärkekleister ungefärbt lässt, in einem Platinlöffel an offener Luft geschmolzen, so bläut sich längere Zeit hindurch der über das erhitzte Salz gehaltene Kleister, und löst man letzteres, nachdem es etwa eine halbe Stunde im Fluss erhalten worden war, in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, so nimmt der einer solchen Lösung zugesetzte Kleister eine merklich blaue Färbung an. Löst man Jodkalium, das die fragliche blaue Reaction nicht zeigt, in destillirtem Wasser auf, tränkt man mit dieser Lösung ein Stück reiner Leinwand und lässt man dasselbe einige Tage lang

der Luft ausgesetzt, so erscheint das Gewebe an vielen Stellen und namentlich an den Rändern etwas gebräunt. Wird diese Leinwand mit Wasser ausgezogen, so erhält man eine lichtgelb gefärbte Flüssigkeit, welche den Stärkekleister merklich blau färbt. Erhitzt man die gelbliche Lösung bis zur völligen Entfärbung, d. h. bis keine Spur freien Jods mehr in derselben enthalten ist, und säuert man sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure an, so wird hinzugefügter Stärkekleister blau werden.

Ich habe ebenfalls in dem erwähnten Werkchen bemerkt, dass Jodkaliumkleister, der Einwirkung der freien Luft ausgesetzt, sich ziemlich rasch bläut, dass aber in eingeschlossener Luft eine solche Reaction nicht stattfindet. Auch ist schon oft beobachtet worden, dass farblose Jodkaliumkrystalle mit der Zeit gelb wurden, und dass Papier, mit Jodkalium in Berührung gekommen, eine gelbbraune Färbung annimmt.

Alle diese Thatsachen liefern den Beweis, dass das Jodkalium keine so beständige Verbindung ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dass die atmosphärische Luft je nach Umständen rascher oder langsamer zersetzend auf das in Rede stehende Haloïdsalz einwirkt. Noch sind aber meines Wissens diese Zersetzungserscheinungen von Seite der Chemiker keiner besonderen Aufmerksamkeit gewürdigt worden, wie sehr dieselben eine solche auch zu verdienen scheinen.

Vor Allem interessant ist es nun zu wissen, auf welche Weise unter den erwähnten Umständen Jod aus dem Jodkalium abgeschieden wird und von welcher Natur die Substanz ist, welche die fragliche blaue Reaction veranlasst. Ist erstere etwa jodsaures Kali? Die Chemiker behaupten, dass dieses Salz in der Hitze gerade so zerlegt werde wie chlorsaures Kali, d. h. dass es in Jodkalium und Sauerstoff zerfalle. Wenn nun dem wirklich so ist, wie soll sich unter den gleichen Umständen jodsaures Kali bilden, unter welchen dieses Salz zerlegt wird? Wie soll beim Glühen des Jodkaliums dieses Salz theilweise zu jodsaurem Kali sich oxydiren, wenn das letztere beim Glühen seinen Sauerstoff verliert? Und warum scheidet sich in der Hitze aus dem reinen Haloïdsalze Jod ab? Auch lässt sich fragen, warum freies Jod auftritt, wenn eine Auflösung des Jodkaliums der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird. Im *jodsauren* Kali ist das Verhältniss von Jod zu Kalium das gleiche,

in welchem diese Elemente im Jodkalium enthalten sind. Würde nun auch angenommen, dass letzteres Salz in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur Sauerstoff aufzunehmen und zum Theil in jodsaures Kali sich umzuwandeln im Stande sei, so sieht man nicht recht ein, warum hierbei Jod frei werden soll. Meines Bedünkens sind daher die besprochenen Erscheinungen noch nicht so leicht zu erklären und erfordert ihr Verständniss noch weitere genaue Untersuchungen.

Ich kann mich nicht enthalten, hier einer von mir gemachten Beobachtung zu gedenken, die ebenfalls in meinem Werkchen über das Ozon angeführt ist. Schmilzt man auch nur kurze Zeit in Berührung mit der atmosphärischen Luft Kalihydrat, so wird dieses, wenn aufgelöst in Wasser und etwas übersättigt mit Schwefelsäure, den in diese Lösung gebrachten Jodkaliumkleister merklich bläuen, sich überhaupt gerade so verhalten wie Kalilösung, die längere Zeit mit einer Ozonatmosphäre behandelt und ebenfalls mit Schwefelsäure übersättigt worden. In dem vorliegenden Falle kann die blaue Reaction doch wohl nicht von jodsaurem Kali herrühren und muss in irgend einer anderen Verbindung, welche sich beim Glühen des Kalihydrats an der Luft bildet, ihre nächste Veranlassung haben. Könnte nun beim Schmelzen des Jodkaliums an offener Luft nicht dieselbe Materie entstehen, die sich beim Glühen des Kalihydrats bildet? Und sollte etwa diese Verbindung Kaliumsuperoxyd sein? Ich habe in meinem Werkchen über das Ozon die Gründe angegeben, weshalb ich eine solche Ansicht nicht theile.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass Kleister, mit jodkaliumhaltigem jodsaurem Kali vermengt, ein Reagens auf freie Säuren ist, das an Empfindlichkeit mit dem Lakmuspapier wetteifert. Die kleinste Menge freier Säure, in Wasser anwesend, färbt denselben tief blau.

IV.

Ueber Infusorien in vulcanischen Gesteinen.

In der Sitzung der Berliner Academie am 24. Octbr. v. J. las Hr. Ehrenberg über einen deutlichen Einfluss des unsichtbar kleinen organischen Lebens als vulcanisch gefrittete Kieselmasse auf die Massenbildung von Bimsstein, Tuff, Trass, vulcanischem Conglomerat und auch auf das Muttergestein des nordasiatischen Marekanits. Wir entnehmen das Folgende im Auszuge den Berichten der Berl. Academie.

Die fortgesetzten Untersuchungen, welche die Grenzen des Einflusses jenes *selbstständigen Lebens im kleinsten Raume* festzustellen und übersichtlich zu machen geeignet sind, haben neuerlich zu folgenden Resultaten geführt.

Der erkennbare Einfluss der dem blossen Auge unsichtbaren kleinsten selbstständigen Lebensformen auf feste Massenverhältnisse der Erde beschränkte sich bisher auf die neuesten und die geschichteten Oberflächen-Verhältnisse der Erdrinde, dieselben, welche man zu den Flötzgebirgsmassen rechnet.

Kieselguhre, *Bergmehle*, *Torfe*, *Meeres*- und *Fluss-Schlick*, *Raseneisen*, *Muttererde des Vivianits*, *Marschländereien* und *Meeres-Sand* sind entweder zum Theil oder ganz und gar als neueste directe Lebensbildungen jenes unsichtbar kleinen organischen Wirkungskreises angezeigt worden.

Aber auch aus der Tertiär-Periode der Erdbildung wurden solche Erscheinungen bereits nachgewiesen am *Tripel*, *Polirschiefer*, *Mergel*, *Saugschiefer*, *Halb-Opal*, an einigen sogenannten *Porcellan-Erden* und den *Dysodilen* sammt anderen zur Braunkohle gehörigen *Blätterkohlen*.

Aus der oberen Secundär-Bildung der Erde wurden bisher bereits die ausgedehntesten Gebirgsmassen der *Schreib-Kreide* aller Länder, des ägyptischen *Katakomben-Kalksteins* und *Nummuliten-Kalkes*, die *Feuersteine der Kreide* und viele *Kreide-Mergel* als directe Gebilde des kleinsten Lebens mit Sicherheit erkannt und bezeichnet.

Aus der älteren Secundär-Bildung sind die *Hornsteine des Korallrags* von Krakau sammt einigen ausgedehnten *Oolith-Gebirgs-Massen* vom Kaiserstuhl und von England als mit deutlichen

Spuren eines ähnlichen directen und vorherrschenden Ursprungs versehen erkannt und dieser Academie angezeigt worden.

Aus der oberen Primär-Formation endlich haben die vom Graf Keyserling und Prof. Blasius gesammelten Kalksteine des *Kohlenkalkes* vom Onega-See, in denen gleichzeitig und von jenen kleinen Organismen ganz umhüllt Bellerophonten vorhanden sind, so wie die *Hornsteine von Tula*, welche der Petersburger Academiker v. Helmersen als dem *Bergkalke* angehörig bezeichnet und eingesendet hat, in denen auch *Choristites mosquensis* schön und deutlich eingebettet liegt, mit aller Sicherheit eine gleiche directe Zusammensetzung aus mikroskopischen Lebensformen ergeben. — Neuerlich hat sich hierzu ein von Hrn. Prof. Bailey in New-York eingesandter Hornstein gesellt, welchen derselbe vom Ufer des Sees bei Madison, Quisconsin, mitgenommen und dessen Umgebung er, wahrscheinlich doch in Uebereinstimmung mit den herrschenden Ansichten der nordamerikanischen Geologen, als „der *Kohlen-* oder *Oolithbildung* angehörig" ausdrücklich bezeichnet. Nach Hrn. E.'s Untersuchung besteht dieser Hornstein ebenfalls ganz aus dicht aneinander gelagerten Melonien und schliesst sich zunächst an die Bildungen des *Kohlenkalkes* vom Onega-See an.

So fehlen denn aus der Flötzformation nur noch die Nachweisungen eines ähnlichen Verhaltens in den unteren Schichten der Primärbildung, nämlich im Uebergangsgebirge und im Urgebirge, wo die Schwierigkeiten einer durch allmählige chemische Zersetzung allzuleicht gestörten Erhaltung so kleiner Lebensatome sowohl, als die Untersuchung derselben in festen undurchsichtigen Steinarten sehr zunehmen, wo aber auch mithin das bisherige erfolglose Nachsuchen den Schluss einer Nicht-Existenz derselben nicht rechtfertigen würde. Leicht können in den untersten Flötzverhältnissen der Erdrinde jene feinen Körperchen vorherrschend bereits eine Umwandlung erlitten haben, allein leicht mögen sie auch in günstigen, noch erst aufzufindenden Localitäten deutlich genug vorhanden sein.

Ausser dieser Grenze für die Beobachtung schien es bis jetzt, als schneide sich das ergiebige Feld dieser Untersuchungen da allemal scharf ab, wo die vulcanische Thätigkeit auftrete. Der gebrannte Kalk verliert sehr bald die organische Form seiner Bestandtheile *und die stark erhitzte* Kieselerde, zumal in dem ge-

wöhnlichen unreinen Zustande, wie man ihre Verbindung mit Thon, Kalk und Eisentheilchen nennt, schien überall nothwendig in glasartige Bildungen überzugehen, die, dicht oder schäumig, ein ganz unorganisches Mineral zu sein schienen. Hierzu kam die jetzt herrschende Vorstellung, nach welcher die vulcanischen Thätigkeiten, gewichtigen Gründen zufolge, in sehr viel grösserer Tiefe wirken und ihre Auswürfe vorbereiten, als das organische Leben zu reichen schien.

Zwar sind vom Verf. der Academie schon seit mehreren Jahren *Polirschiefer* und *Kieselguhre* sammt sogenannten *vulcanischen Aschen* oder *Porcellan-Erden* aus vulcanischen Gegenden mehrfach vorgelegt und in der Art analysirt worden, dass sich ihre ganze Masse in allen einzelnen in Betracht kommenden Atomen als eine Bildung aus unsichtbar kleinen Organismen ergab, allein überall waren diese, wie bei Cassel, bei Ceyssat, am Kaukasus und auf Isle de France so gelagert und beschaffen, dass ihre Entwickelung vielmehr in Zwischen-Perioden der vulcanischen Thätigkeit zu fallen schien, so dass z. B. bei Cassel im Habichtswalde die Schichten des Polirschiefers zwischen den tertiären Basalt-Tuffen so lagen, als wäre nach einem vulcanischen Auswurfe immer eine gewisse Ruhezeit eingetreten, bei welcher sich im Wasser kesselartiger Seen die kieselschaligen Thierchen stark vermehrten; ein neuer Auswurf schien dann die Veranlassung zum Austrocknen des Sees gegeben und die schlammige Bodenlage (jener Thierchen) bedeckt und dadurch bei neuer Wasseransammlung einer anderen Generation ein neues Bett bereitet zu haben, bis eine stärkere vulcanische Hebung des concaven Grundes diesen in die Lage eines steilen Abhanges oder einer convexen Bergform versetzte, welche eine Ansammlung von Wasser an dieser Stelle nun nicht mehr erlaubte.

Auch die hornsteinartigen und glasigen *Halb-Opale* liessen aus mehrfachen innern Gründen erkennen, dass ihre Bildung keine vulcanische gewesen.

Zwei vulcanische Uebergriffe in das mikroskopische Leben, nur unter weniger anregenden und weniger klaren Umständen, waren dennoch zur Beobachtung des Verf. gelangt. Einer derselben betrifft die augenscheinlich vulcanisch geglühten rothen Feuersteine im Norden von Irland, in denen sich die mikroskopischen Kreidethierchen deutlich erhalten noch erkennen liessen,

und der andere betrifft die essbare Erde der Tungusen vom Marekan-Gebirge bei Ochotsk, wovon Herr Erman jun. eine Probe mitgebracht hat. Schon im März 1843 (Monatsbericht S. 104) theilte der Verf. mit, dass in dieser essbaren Erde, welche im Mikroskop meist ganz einem zerfallenen Bimssteine gleicht, sich sonderbarer Weise 3 Arten von nennbar erhaltenen kieselschaligen Infusorien und 1 Art von Phytolitharien erkennen liessen.

So wenig allgemeineres Interesse auch die geglühten Feuersteine zu haben scheinen, da sie leicht durch aus der Tiefe hervordringende Laven, mit denen sie in gar keiner Verbindung standen, verändert und verstreut wurden, wie sich in Laven nicht selten Brocken der verschiedensten beim Ausbruch berührten oberflächlichen Felsarten eingeschlossen finden, ohne dass man irgend eingeladen ist, dieselben für wesentliche oder einflussreiche Bestandtheile der Laven zu halten, so erschienen doch jene mikroskopischen Kieselschalen-Thierchen in einem andern Lichte. Herr Erman hielt, den Localverhältuissen nach, diese essbare Erde für einen augenscheinlich aus der zerfallenden Gebirgs-Art entstandenen sehr feinen, dürren und mageren Staub, dessen beigemischte Thierschalen sehr auffallend und unerklärlich blieben, und Referent begnügte sich auch mit Erwähnung der Formen als einem jedenfalls für die geographische Verbreitung dankenswerthen Material, gleichviel in welchem Verhältniss sie zum Stein oder der Gebirgsmasse standen. Durch die neuesten Untersuchungen des Bimssteines bekommt jene ältere Erfahrung ein neues Interesse und verliert ihren so schroffen Charakter, bisher liess sich aber aus jenen Beobachtungen auf eine nothwendige Verbindung der Thierchen mit der Gebirgsart des Marekanits kein Schluss ziehen.

Nur ein entschiedenes Verhältniss der directen und innigen Verbindung mikroskopischer Organismen mit historisch völlig klaren vulcanischen Thätigkeiten hatte sich in der durch Herrn v. Humboldt entdeckten, stark kohlehaltigen Moya bei Quito auffinden lassen, wo mächtige vulcanische Schlamm-Ausbrüche ein einflussreiches Wechselverhältniss des Innern eines Vulcans mit organischen, besonders pflanzlichen Bildungen kund-
ben und aus unbekannter, scheinbar grosser Tiefe m-
pische, *vollkommen deutlich* erkennbare organische G-

wesentliche Bestandtheile bergehoher Massen hervorgetrieben hatte.

Hieran haben sich nun neuerlich mannigfache Ergebnisse der Untersuchung gereiht, welche den Blick der Naturforschung jetzt plötzlich gerade nach der Seite eifrig hinzuwenden verlangen, wo am wenigsten Lebensspuren zu erwarten schienen, und obwohl eine Zeit lang die Kalkerde, als Erhalterin der Marksteine für die Lebensentwickelung auf der Erde, wegen Veränderung der Kiesel-Infusorien in den Feuersteinen und Erhaltung der Kalk-Polythalamien in den sie umschliessenden Kreiden, vorzüglich geeignet erscheinen musste, so hat sich doch die vom Verf. früher vermuthete und auch später aufrecht erhaltene grössere Dauerhaftigkeit der Kieselschalen nun eigenthümlich bewährt.

Normale Bimssteine, *verwitterte Bimssteine*, *vulcanische Tuffe*, *vulcanische Conglomerate*, *Ducksteine* oder *Trass*, *verwitterte Porphyre* und *Porcellan-Erden* oder *vulcanische Aschen* sammt *Klingstein* und augenscheinlich zerfallenem *Marekanit-Tuff*, genug die allerentschiedensten vulcanischen geglühten Massen, Ausflüsse und Projectilen haben allmählig und in rascher Folge, wie die *Moya*, erkennen lassen, dass sie, an den entferntesten Erdpuncten wie in der Nähe, übereinstimmend eine directe und nothwendige Beziehung zu den kleinsten mikroskopischen Lebensformen haben.

Der Gang der Untersuchung ist folgender gewesen.

Ein Stück sehr weissen kieselerdigen lockern und leichten Gesteins vom Fusse des Vulcans Hochsimmer beim Laacher See am Rhein wurde im Juli d. J. vom Hrn. Oberbergrath Nöggerath in Bonn an den Verf zur mikroskopischen Prüfung auf einen zu vermuthenden Infusorien-Gehalt gesandt. Es ergab sich sogleich, dass die Masse ausschliesslich, wenige Quarz-Sandkörnchen ausgenommen, aus Infusorien-Schalen bestehe, und die Eigenthümlichkeit der Formen-Mischung und Zerkleinerung, besonders auch das auffallende Vorherrschen der *Pinnularia viridula*, liess den Verf. auf ein eigenthümliches interessantes Verhältniss der Lagerung schliessen und sofort unter Nennung mehrerer der massebildenden Formen den Wunsch aussprechen, dass eine genaue Local-Untersuchung wo möglich angeordnet werden möge. Hr. Oberbergrath Nöggerath betrieb eifrigst diese Untersuchungen, und so erhielt der Verf. schon im August eine Zusendung

von Materialien von Seite des Rheinischen K. Oberberg-Amtes, die der K. Revir-Obersteiger Spenler in Mayen aufzunehmen amtlich veranlasst worden war. Da die früheren Schurfgruben verschüttet gefunden worden waren, so hatte diese erste Besichtigung der Localität über die Natur und Art des Vorkommens etwas Bestimmtes nicht ergeben und es wurde dem Verf. vom K. Oberbergamt angezeigt, dass bereits die nöthigen Mittel dem Spenler zur Disposition gestellt seien, um die Gruben wieder zu eröffnen, dessen Resultate dann weiter mitgetheilt werden sollten. Was aber die schon damals übersandten zusammenhanglosen Proben aus den verfallenen Gruben anlangt, so waren sie für den Verfasser nur noch anregender, eine weitere Verfolgung der Localverhältnisse zu wünschen, da die Infusorien-Erde in einigen derselben auffallend innig mit dem vulcanischen Tuff vermischt erschien.

Im August und September wurden diese Untersuchungen durch eine Ferien-Reise des Verf. unterbrochen, allein gerade diese war dazu bestimmt, die Verhältnisse des kleinsten Lebens in der Nähe vulcanischer Ereignisse in der freien Natur selbst und im Grossen zu beobachten, so weit es nämlich in der Nähe, in kurzer Zeit und namentlich in Böhmen möglich war.

Die aufgesuchten Umgebungen Bilins waren mit Hülfe des ausgezeichnet thätigen Hrn. Dr. Reuss sehr bald in Uebersicht gebracht. Vulcanische Umwälzungen haben dort schroffe Stürzungen und Zerreissungen der Flötzverhältnisse der ganzen Oberfläche veranlasst, welche den ursprünglichen Zusammenhang der Boden-Erscheinungen sammt den Veränderungsperioden, zumal für rasche Uebersicht, schwer erkennbar machen. Der Biliner Infusorien-Polirschiefer zeigte sich jedoch deutlich als eine den geschichteten Felsarten zugehörige Gebirgsmasse. Am Kutschliner Berge, dessen Fuss Gneiss ist und dessen Gipfel den Infusorien-Polirschiefer trägt, sieht man über dem Gneiss zunächst einen gegen 25 Klafter mächtigen Kreidemergel, welcher dem *Pläner Kalke* anzugehören scheint. Dieser Mergel wird durch ein mit Eisenthon-Nieren erfülltes schwaches, etwa 10 Fuss mächtiges Thonlager von der Infusorien-Masse geschieden, welche zusammen 40 bis 50 Fuss mächtig ist und in den verschiedenen *Gestalten als Saugschiefer*, Polirschiefer und Halbopal, je nach den

Graden der Verhärtung, sich zu erkennen giebt. Die umsichtig angestellten Schürfungen des Dr. Reuss liessen diesen Gegenstand zu voller Klarheit erkennen. Referent suchte nach Wasser-Quellen, die vielleicht in neuer Zeit fortdauernd für diese Verhältnisse thätig gewesen wären, allein es liess sich auf der dürren kahlen Höhe keine Quellspur und am Abhange auch kein Gerinn früherer Quellen entdecken. Dennoch war die amphitheatralische Form des isolirten Berges auffallend eigenthümlich. Viele zarte, wohl erhaltene Thier- und Pflanzen-Einschlüsse, zum Theil bekannter, aber auch zum Theil der Jetztwelt unbekannter Formen, wovon sich eine ausgezeichnet schöne und reiche, noch nicht bearbeitete Sammlung in den herrlichen Räumen der Fürstlich Lobkowitzischen Mineralien-Sammlung auf dem Schlosse befindet, beweisen unzweideutig, dass jene Polirschiefer einer älteren Bildungs-Periode der Tertiärzeit unmittelbar nach der Kreide angehören, zugleich aber auch die ruhige Ablagerung im Süsswasser und den nur allmähligen Uebergang vom Bereiche des Lebens zu dem des Minerals. Die obere dünne Bedeckung des Lagers mit Geröll scheint zu beweisen, dass nach der Ausbildung desselben Wasserfluthen darüber hingegangen sind.

Die Teplitzer und Carlsbader Umgebungen und Quellen erlaubten dem Verfasser auch bei kurzer Aufenthaltszeit einige Untersuchungen und Beobachtungen, die zu einer andern Zeit vielleicht der Mittheilung werth sind; aber das grosse, fast eine Meile lange Kesselthal von Franzensbad mit seinem kleinen ganz isolirten Vulcane, dem Kammerbühl, liess ihm die Beziehungen des kleinsten organischen Lebens besonders mannigfach in neuem Interesse erscheinen.

Zuerst blieb ihm kein Zweifel, dass die Infusorien-Kieselguhre im Thale von Franzensbad eine wichtige Rolle spielen. Dass sie nicht so local sind, nicht nur unter kleinen, den Maulwurfshügeln gleichenden Erhebungen vorkommen, wie es früher angezeigt worden war, sondern unter der Rasendecke verbreitete Schichten bilden, hatte neuerlich schon Herr Medicinalrath Dr. Palliardi, ein tüchtiger Praktiker und Naturforscher, daselbst beobachtet. Dem Verf. gelang es, die Verbreitung, ausser jenen Localitäten, zu denen Dr. Palliardi ihn hinbegleitete, auch an *so vielen anderen,* von aller Rasendecke entblössten Stellen und

so sehr in der ganzen Moor-Erde als deren integrirenden Theil überall, wo er nachsuchte, und sogar im lebenden Zustande zu erkennen, dass das dortige Phänomen als ein den ganzen Thalboden betreffendes anzusehen ist. Der ganze Moorgrund in seiner Mächtigkeit von 1 bis 20 Fuss nimmt offenbar, nur bald mehr bald weniger ausschliesslich, Theil an dieser Bildung. In der Nähe von Franzensbad sind die Entwickelungen der *Pinnularia viridis* zu grossen Kieselguhrmassen werkwürdig, und eben so sind es am östlichen Ende desselben Thales die Entwickelungen des *Campylodiscus Clypeus*. Beides sind nach des Verf. Beobachtung lebende, sich fortentwickelnde Zustände, obschon die grössern Massenanhäufungen vorherrschend leere Schalen zeigen. Eben so riesenhaft sind auch die Massenbildungen von kohlensaurem Eisen daselbst in der Nähe der Sauerbrunnen, welche häufig, aber nicht immer, das gegliederte Ansehen der *Gallionella ferruginea* besitzen. Mitten unter den reineren Kieselguhren aus Thierschalen findet sich dort auch phosphorsaures Eisen als blauer Vivianit, wie der Verf. ihn von Hrn. Palliardi gesammelt sah. Ueberdiess ist der Moorschlamm häufig ganz mit schwarzem Schwefeleisen (Schwefelkies) erfüllt und davon erhärtet.

Es fehlt hier weder dem Mineralogen noch dem Physiologen an Material für die Combinationen. Das schwarze Schwefeleisen ist aber offenbar eine locale, secundäre Bildung. Ob das schwefelsaure Natron und der Gips der Gewässer sammt deren kohlensaurem Eisen das Uebergewicht bei der Bildung des Schwefelkieses haben, ob die *Gallionella ferruginea* sammt dem Schwefelwasserstoff der offenbar als Masse hier gewichtigen vielen kieselschaligen absterbenden Thierleiber die wichtigere Rolle spielen, mögen weitere Nachforschungen lehren, nur wollte es dem Verf. scheinen, als wären die riesigen Massenverhältnisse der mikroskopischen Organismen bei Franzensbad wesentliche und *nothwendige Vermittler* für seine localen Eigenthümlichkeiten.

Bei diesen Voruntersuchungen erschien freilich der Vulcan in dortiger Nähe in einem besonderen Lichte. Der Kammerbühl besteht aus einem aus der Ebene östlich sanft aufsteigenden Hügel, der im Westen einen festen, bis zum Gipfel aufsteigenden Kern von porösem Basalt oder basaltischer schlackiger Lava zeigt. Das *Grundgestein der Umgebung* ist Glimmerschiefer. Die ganze

östliche domartige Abdachung bildet ein geschichtetes Haufwerk von Lapillen, den gewöhnlichen vulcanischen leichten schlackigen Auswürflingen, die oft fussgrosse und auch sehr kleine Brocken von Glimmerschiefer, Quarz, oder auch weissem Bimsstein in sich einschliessen. Der Eindruck, den diese Erscheinungen machten, war, dass diese sämmtlichen schlackigen Auswürflinge, mithin die ganze Hügel-Abdachung, wohl doch nur der vulcanisch verarbeitete und vor dem Austreten der Lava ausgesprühte Thal- oder (Süsswasser-) Seeboden sei, der ja nicht verschwunden sein konnte und nicht gehoben war. Um diesen Eindruck weiter zu prüfen, wurden geeignete Proben von ihm mitgenommen. Was die Schichtung der Lapillen anlangt, so schien ihm nicht nothwendig, deshalb eine nur unterseeische Thätigkeit und spätere Erhebung des Vulcans oder späteren Abfluss der Gewässer anzunehmen, vielmehr erinnerte er sich der bergehohen Schutthaufen bei Cahira in Aegypten, die wahrscheinlich auch in Italien (*monti testacei*) und sonst in Europa diesen Charakter zeigen, deren Abstich gerade so regelmässige Schichtung überall zeigte und die offenbar ganz auf ähnliche allmählig auftragende Weise absichtslos, ohne Wasser, entstanden ist.

So war denn der Ideengang nicht durch unbestimmte Speculation, sondern durch allmählige fortschreitende Beobachtung auf eine Verbindung der vulcanischen Thätigkeit mit den kleinsten Lebensverhältnissen direct geleitet und seine ernste Prüfung eine vorschwebende Aufgabe geworden.

Bei der Rückkehr von seiner Reise fand der Verf. die systematisch und bergmännisch vortrefflich übersichtliche Sendung des königlichen Oberbergamts in Bonn vor. Schon die ersten Blicke mit dem Mikroskop gaben ein klares Erkenntniss. Die Schürfungsversuche am Hochsimmer haben allmählig folgendes Sachverhältniss herausgestellt.

Der Infusorien-Polirschiefer findet sich am östlichen Abhange des Hochsimmer (circa eine Meile vom Laacher See) zwischen den Wegen, welche von Ettringen nach St. Johann und nach Waldesch führen. Er ist zwischen Schichten von Bimsstein-Conglomerat eingelagert.

Unmittelbar unter der Dammerde liegen:

1) Eisenschüssiges Bimsstein-Conglomerat	8—10 Fuss	
2) vulcanischer Tuff	1 -	
3) Infusorienlager (Polirschiefer)		2—3 Zoll
4) feinkörniges Bimsstein-Conglomerat		2—3 -
5) grobes Bimsstein-Conglomerat, so weit es durchsunken ist	3—3 -	6 -
	12 Fuss 4 Zoll bis 15 Fuss,	

Das Bimsstein-Conglomerat No. 5 ist deutlich auf Grauwacke aufliegend, welche mit Thonschiefer die Basis der Umgegend macht. Jene sämmtlichen den Infusorien-Polirschiefer einschliessenden vulcanischen Conglomerate haben ein starkes Einfallen und betragen nach wiederholten neueren Schätzungen nicht blos 15, sondern 20—24 Fuss, wobei jedoch das eigentliche Polirschiefer-Lager nirgends mächtiger ist als 3″. Die obere Bedeckung bildet an einigen Puncten eine basaltische graue Lava, welche einem Strome anzugehören scheint, der vom Seelsberg herabgekommen ist. Das merkwürdig starke Einfallen der Schichten ist in hora 2½ mit 20° gegen NO.

Diese hier auszugsweise aus mehrfacher Correspondenz mitgetheilten genaueren Ermittelungen verdankt der Verf. der besonderen gütigen Theilnahme des Hrn. Berghauptmann v. Dechen, welcher deshalb selbst eine Reise an den Ort gemacht hat, um die Schürfe zweckmässig anzuordnen, und zu völlig klarer Uebersicht sind die vorliegenden Situations-Aufnahmen den eingesandten Proben und Nachrichten beigefügt worden.

Die mikroskopische Analyse hat folgende merkwürdige Thatsachen ergeben:

1) Nicht blos das 2—3 Zoll mächtige kreideweisse Lager von Polirschiefer ist aus kieselschaligen Infusorien ganz und gar gebildet, sondern auch sämmtliche Lagen der deutlich vulcanischen Tuffe und Bimsstein-Conglomerate bestehen zum ansehnlichen Theile aus solchen Schalen.

2) Die Tuffe und Bimsstein-Conglomerate zeigen die Infusorien-Kieselschalen in einem deutlich gefritteten Zustande, wie er dem Verf. durch seine seit vielen Jahren fortgesetzten Beobachtungen geglühter und im Ziegel- und Porcellan-Ofen gebrannter Infusorien-Erden bekannt war.

Bisher sind 38 Arten mikroskopischer Organismen in den verschiedenen Lagen aufgefunden worden.

Von diesen 38 bisher beobachteten Schalen polygastrischer Thierchen und Phytolitharien sind nur 2 unbekannt, alle übrigen 36 sind bekannte Species, von denen eine bisher in Europa nur in tertiären Schichten vorgekommen ist, alle übrigen aber gehören den jetzlebenden europäischen an.

Da besonders die Stellen des vulcanischen Gesteins, wenn auch fragmentarisch, doch wohl erkennbar erhaltene Thierschalen gezeigt hatten, welche die Charaktere von weissem oder gelbem Bimsstein trugen, so eilte der Verf. zur Mineralien-Niederlage des Hrn. Krantz, um mehrere verschiedene Bimsstein-Formen zur vergleichenden Untersuchung auszuwählen. Es fand sich daselbst besonders ein grosser Vorrath von Trass oder Duckstein von Brohl am Rhein und so wurde zunächst die Untersuchung auf diesen Trass gelenkt. Hrn. Krantz's Gefälligkeit suchte noch ähnliche deutlich bimssteinhaltige Stücke des Tuffs von Civita vecchia aus, und auch vom Posilippo bei Neapel, die denn gleichzeitig untersucht wurden.

Das Resultat war sogleich gefunden. Allerdings zeigten überall die Bimsstein-Einschlüsse nicht blos jene eigenthümliche kleine Zellenform, welche oft an zusammengeschmolzene Gallionellen erinnert, sondern auch in fast jedem untersuchten Minimum der aus dem Innersten der Masse genommenen Substanz bei genauer Nachforschung einzelne mehr oder weniger deutlich erhaltene Formen, und dass nun nicht mehr die Untersuchung auf die unfruchtbare Eisenschlacke des Kammerbühls, sondern auf den in den Schlakken vorkommenden Bimsstein zu lenken sei, lag nahe. So ergab sich denn in rascher Folge ein zahlreiches Formen-Verzeichniss aus den Bimssteinen.

Der im Verzeichnisse erwähnte *Klingstein* ist ein Stück Gebirgsart, welches bei der ersten Sendung, vor den Schurfversuchen, unter diesem Namen beigelegt worden war. Es ist hier gleichgültig, ob es Klingsteine giebt, die ganz anderer Natur sind, allein es ist wichtig zu wissen, dass so benennbare Gebirgsarten in einem so innigen Zusammenhange mit den mikroskopischen Kieselschalen stehen. Die Rinde ist dem Saugschiefer vergleichbar.

Hierauf sind dann die Nachforschungen auf dem für wissenschaftliche Detail-Untersuchungen unschätzbar reichen königlichen Mineralien-Cabinet noch mehr erweitert worden.

Die Aufmerksamkeit des Verf. wandte sich zuerst nach Manilla, wegen des dort angezeigten, sehr verbreiteten vulcanischen Tuffes und des von daher schon durch Prof. Meyen gebrachten Infusorien-Polirschiefers, und dann auf andere vulcanische Producte dieser Sammlung. Der Ertrag dieser ersten Nachforschung war überraschend, aber zugleich auch schon darin belehrend, dass der Gegenstand wahrscheinlich weder überall in gleicher Form vorhanden, noch auch überall mit wenig Mühe erkennbar sei, selbst wenn er in gleicher Form existire. Es scheint sich in solchen Fällen nichts von selbst zu verstehen, sondern Alles eine specielle Prüfung zu verlangen.

Der Manilla-Tuff liess keine Infusorien-Schalen erkennen. Allein in Meyen's Sammlung befand sich unter der Aufschrift von Santiago in Chile ein Bimsstein von Tollo, dessen er in seiner Reisebeschreibung I. S. 338 ausführlicher erwähnt. Er bildet einen 300 Fuss hohen, fast isolirten und steilen Berg beim Vulcan Maipu, an dessen Fusse Tollo 3600 Fuss über dem Meere liegt. In diesem Bimssteine fanden sich:

Discoplea peruana
Gallionella aurichalcea?
Pinnularia borealis?

als eingeschlossene kieselerdige Organismen-Schalen.

Eine weitere Untersuchung anderer Massen führte zu der Erkenntniss, dass eine von Meyen wahrscheinlich für verwitterten Porphyr angesehene Felsmasse von Arequipa in Peru ein reiner Infusorien-Polirschiefer aus der Nähe jenes Vulcans sei. In Meyen's Reisebeschreibung wird in jener Gegend viel von sehr verbreiteten verwitterten weissen Porphyren gemeldet. Das 5 Zoll lange Handstück ist von Cangallo oder Acangallo, der ersten Poststation bei Arequipa, welches 7753 Fuss über dem Meere liegt. Der Vulcan hat nach Meyen niemals Laven, nur Bimsstein ausgeworfen. Es haben sich bis jetzt 18 Arten von kieselschaligen Infusorien und 12 Arten von Phytolitharien erkennen lassen. Zwei dieser Infusorien-Arten sind dieselben, welche im Bimsstein von Santiago beobachtet wurden, allein die dritte des Bimssteines ist *nicht unter den 30 Formen* von Arequipa.

Der Verf. möchte nicht verschweigen, dass er bereits viele Bimssteine umsonst auf Infusorien-Gehalt untersucht hat, allein eben so wenig, dass es ihm erst nach angestrengter Mühe zuweilen gelang, dergleichen zu erkennen. Unter die belohnte Mühe gehört noch die Untersuchung einer im königlichen Cabinet befindlichen weissen Substanz aus Mexico mit der Ueberschrift: Tisar, Thonerde und Kieselerde. Nähe von Mexico.

Auch diese mexicanische Masse aus der Nähe der Vulcane ist ein fast reiner Infusorien-Polirschiefer, in welchem sich bis heut 33 Arten von kieselschaligen Polygastricis und 5 Arten von Phytolitharien unterscheiden liessen.

Diese beiden geognostischen Lager fossiler Infusorien aus Südamerika und Mexico sind die ersten dort beobachteten und sind zwar nicht durch eine directe Verbindung mit vulcanischer Thätigkeit interessant, allein sie haben das sehr grosse Interesse, dass sie das Material der Formen anschaulich machen, welche man, wenn man den Gegenstand des Bimssteins weiter verfolgen will, dort etwa zu erwarten hat.

Alle diese Lager sind Süsswassergebilde von in der Mehrzahl schon bekannten, weit verbreiteten Formen.

Von den 80 Formen der 3 Lager sind 61 kieselschalige *Polygastrica*, 19 *Phytolitharia*. Von allen sind nur 5 wohl sichere neue Arten, einige von diesen aber sind massebildend, daher auffallend.

Der Verf. schliesst folgende Uebersicht der gewonnenen allgemeinen Resultate hier an:

1) Es giebt für die mikroskopische Beobachtung deutlich erkennbare vulcanisch gebrannte oder gefrittete Infusorien-Massen.

2) Es giebt unter den gefritteten Infusorien-Lagern solche, welche Polirschiefer-artig geblieben sind, aber dann kein Fichten-Pollen und keine anderen, sonst gewöhnlichen Beimischungen verkohlbarer Objecte enthalten.

3) Es giebt aus der Tiefe der Vulcane hervorgetriebene Massen mikroskopischer Organismen, die entweder wie die Moya von Quito unvollkommen verkohlte Pflanzenreste enthalten, *oder, im vollkommen* verglühten Zustande, Bimsstein- oder

Tuff-artige Gebilde darstellen. An der eigenthümlichen, durch das Fritten bewirkten Umwandlung erkennt man zur Ueberzeugung, dass die Vorstellung, als wären die im Wasser liegenden Bimssteine durch fremde organische Eindringlinge nur verunreinigt worden, nicht annehmbar ist. Solche gefrittete Zustände sind künstlich sehr leicht nachzumachen.

4) Nicht aller Bimsstein ist als durch Organismen entstanden beobachtet. Nur da scheint er sich aus den kleinen zelligen Kieselschalen gebildet zu haben, wo kein starkes Flussmittel zur dichten Glasbildung in der Mischung vorhanden war. Das Feinzellige und Rundzellige scheint im Charakter dieser Bimssteinart zu sein. In welcher Verbindung der nahe verwandte Obsidian zu diesen Bimsstein-Bildungen steht, bedarf weiterer Untersuchung.

5) In der Nähe vieler Vulcane, welche meist Bimsstein auswerfen oder ausgeworfen haben, giebt es grössere Infusorien-Lager, die schon immer als Porcellanerde, vulcanische Asche, Kieselguhr, Polirschiefer, Saugschiefer, Halbopal und verwitterter Porphyr von Beobachtern und Sammlern, meist mit Unrecht, als direct in Beziehung zu den Vulcanen stehend angesehen worden sind. So verhält es sich 1) in Isle de France, 2) in Isle de Bourbon mit der Porcellanerde und der vulcanischen Asche, 3) bei Cassel, 4) bei Ceyssat am Puy de Dome und 5) am Caucasus mit Polirschiefern, 6) bei Bilin mit Polirschiefer, Saugschiefer und Halbopal, 7) bei Arequipa in Peru mit fälschlich sogenanntem verwittertem Porphyr. Andere ähnliche Lager, wie 8) das bei Manilla auf Luçon, 9) das bei Mexico, 10) der Kieselguhr von Franzensbad, 11) der von Eger, sind ohne ihre Verbindung mit Vulcanen bekannt geworden. Dahin gehört auch 12) der neuerlich entdeckte Polirschiefer am Laacher See.

Von vulcanischen Thätigkeiten entschieden verarbeitete Infusorien-Lager, zum Theil als aus der Tiefe hervorgetriebene ausgedehnte Auswurfsmassen und Tuffströme, sind beobachtet 1) am Hochsimmer beim Laacher See (vielleicht nicht ausgeworfen, nur geglüht), 2) der Trass oder Duckstein des Brohlthales, nach Aussage der bedeutendsten Localkenner ein vulcanischer Auswurfsstrom vom Lummerfelde, 3) *der Tuff von* Civita vecchia bei Rom, 4) der Bims-

stein von Tollo bei Santiago in Chile, zum Maipu-Vulcane gehörig, 5) der Bimsstein vom Kammerbühl bei Eger, 6) der Marekanit-Tuff bei Ochotsk. Dahin gehört auch 7) die Moya von Quito.

6) Es giebt auch Phonolith-artige Gebilde am Hochsimmer, deren Entstehung mit Kieselschalen-Thierchen in engster Beziehung ist.

7) Sehr merkwürdig dürfte sein, dass in allen bisher zur Kenntniss gelangten zahlreichen Fällen aus Europa, Afrika, Asien und Amerika die mikroskopisch organischen Verhältnisse, welche in directer oder naher Beziehung zu Vulcanen wirklich gestanden haben oder noch stehen,

den Süsswasserbildungen ausschliesslich angehören.

8) Es ergiebt sich vielleicht aus dieser einfachen Uebersicht der Erscheinungen, dass es entweder in den grossen Tiefen von vulcanischer Thätigkeit alterthümlich abgelagerte, den jetzigen Verhältnissen auffallend ähnliche, vielleicht Steinkohlen-artige Schichten giebt, oder, was näher liegend scheint, dass die unberechenbar grossen Massenverhältnisse der Tuffe, Bimssteine, Trasse und Moyen oder Schlamm-Auswürfe, als jetzige Torf- und Sumpfmassen wohl überall gleichartig in den vulcanischen Schlund periodisch eingeschlürft werden (wozu vielleicht nahe oder entfernte Süsswasser-Seen wesentlich beitragen), um durch ihn, meist gefrittet, wieder hervorgetrieben zu werden.

9) Das unscheinbare selbstständige Leben im kleinsten Raume zeigt hiermit einen neuen wichtigen und unerwarteten Einfluss auf die festen, auch die vulcanischen Gebilde der Erde, welcher wohl sicher noch weitere nahe Erkenntnisse vorbereitet und zu allgemeinerer Theilnahme sich selbst empfiehlt.

V.

Ueber die mikroskopische Beschaffenheit der Steinkohlenasche.

In der Sitzung der Berliner Academie vom 25. Oct. theilte Hr. Ehrenberg eine Notiz des Hrn. Dr. Franz Schulz in Eldena aus einem Schreiben desselben an Hrn. v. Humboldt mit, worin derselbe seine Methode vorträgt, den Kieselerdegehalt der Steinkohlen so chemisch gereinigt darzustellen, dass er zur Erkennung mikroskopischer kieselerdiger Organismen noch geeignet bleibt, und machte dazu Bemerkungen.

Bei der gewöhnlichen Verbrennung der Steinkohle, meldet Hr. F. Schulz in Eldena, ist, selbst wenn sie möglichst langsam und sorgfältig geleitet wird, die Verglasung der mineralischen Bestandtheile unvermeidlich, wodurch deren Zellenstructur verloren geht. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, ein Verfahren der Einäscherung zu ermitteln, welches die in der Steinkohle enthaltene Kieselerde ganz unverändert lässt. Man erhält sehr leicht (von den schon bekannten kieselerdigen Structurverhältnissen bei Pflanzen) instructive Präparate, wenn man Grashalme, Getreideähren, Schachtelhalm, spanisches Rohr u. s. w. zuerst mit Salpetersäure befeuchtet und dann in einer Platinschale oder auf einem Platinblech verbrennt. Durch die Salpetersäure wird nicht blos die Verbrennung der organischen Substanz befördert, sondern auch das pflanzensaure Kali verhindert, kohlensaures Kali zu werden, bevor die Kieselerde durch Glühen in den weniger leicht angreifbaren Zustand versetzt ist. Das zur vollständigen Verbrennung der Kohle erforderliche stärkere Glühen beeinträchtigt die Zellenform der Kieselerde nicht mehr, nachdem die Salpetersäure der Entstehung von kohlensaurem Kali, beim beginnenden Verbrennen, vorgebeugt hat. Ein Uebermaass von Salpetersäure zerstört den Zusammenhang der Kieselzellen und greift sie zu stark an, ist daher zu vermeiden. Durch den Erfolg dieser Versuche ermuthigt, wendete ich meine Aufmerksamkeit auf die Steinkohlen, von denen es in vieler Beziehung so wünschenswerth ist, Ueberreste von organischer Structur darin zu erkennen. Die grosse Menge von Kieselerde, welche in allen Steinkohlen enthalten ist, liess mich vermuthen, dass auch hier ein ge-

eignetes Einäscherungsverfahren gute Resultate geben würde. In wieweit ich solche erreicht habe, ersehen Ew. Excellenz aus den beiliegenden Präparaten. Es wurde nämlich ein Stück Steinkohle von ungefähr 2 Quadratzoll Grösse in 12 ziemlich gleich grosse Stücke zerschlagen und diese in einem Platingefässe mit Salpetersäure übergossen. Nachdem die Salpetersäure bei mässigem Kochen abgedampft war, erhitzte ich den Rückstand, bis sich keine brenzlichen Dämpfe mehr entwickelten, übergoss ihn von Neuem mit Salpetersäure und wiederholte das Verdampfen derselben. So vorbereitet, wurde die Kohle in einen Platintiegel geschüttet, dieser mit einem in der Mitte durchlöcherten Deckel bedeckt und, während der Tiegel über einer Spirituslampe Glühhitze aushielt, durch die Oeffnung des Deckels aus einem Gasometer Luft eingeblasen, so dass die Kohle langsam verbrennen musste. Die hierdurch erhaltene Asche hat durchaus kein schlakkiges Ansehen, sondern ist ganz pulverförmig und braunroth gefärbt. An einzelnen Stellen treten weisse, splitterartige Theile hervor. Diese geben sich unter dem Mikroskope als Aggregate von dicht und regelmässig zusammenliegenden Kieselzellen von der Structur der Prosenchymzellen des Holzes zu erkennen.

Hr. Ehrenberg bemerkte hierbei, dass die Wichtigkeit einer Methode, die geformten Kieseltheile aus den tiefern Erd-Verhältnissen zur mikroskopischen Prüfung unverändert zu erhalten, demzufolge, was sich durch mikroskopische Analyse schon ergeben habe, am Tage liege und keiner Anempfehlung bedürfe. Seine eigenen Bemühungen seien bei der Steinkohle bisher erfolglos geblieben und er halte daher diese Methode für eine einflussreiche, wichtige Entdeckung. Was die eingesandten, leider sehr kleinen Proben des Hrn. Schulz anlange, so habe die Reinheit ihn überrascht und es sei auch sogleich, wie es zu erwarten war, ein Resultat hervorgetreten. Schon seit mehreren Jahren habe Referent der Academie eine sorgfältige Aufzeichnung der kieselerdigen Pflanzentheile vorgetragen, welche sich im Sumpfboden aller Erdstriche und bei den Infusorienlagern finden, auch auf deren gewöhnlichen Urprung von den jetzt lebenden Pflanzen hingewiesen. Diese, *Phytolitharia* genannte, Gruppe war von ihm, der systematischen nothwendigen Uebersicht halber, in 11 gleichsam Genera abgetheilt worden. Von diesen 11 Generibus *findet sich nun in* der von Hrn. Schulz eingesandten, reinen

Kieselasche der Steinkohlen nur eins in mehreren Formen vor, nämlich das Genus *Lithostylidium*, welches regelmässige, kieselerdige Zellenkerne von Pflanzen enthält. *Lithodontia* oder Randzähne von Gräsern, *Lithodermatia* oder Epidermis von Pflanzen (*Equisetacea*, *Arundinacea*) liessen sich nicht deutlich erkennen, obschon letztere als anwesend vorauszusetzen waren. Auch andere, negative Resultate waren dem Referenten besonders merkwürdig, nämlich Mangel an allen kieselerdigen, sonst so häufigen Schwamm-Theilen, mithin keine *Lithasterisci*, keine *Lithosphaerae*, keine Spongolithen u. s. w. Endlich fand sich, vieler sorgfältiger Nachforschung des Referenten ungeachtet, noch keine Spur von kieselschaligen Infusorien.

Da jedoch nun die Methode gefunden sei, so werde es an rascher Entwickelung dieser Kenntnisse nicht fehlen, welche sich hiermit vorbereiten möge.

VI.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1844. *No.* 10.

Ueber die Wirkung zwischen schwefliger Säure und Zink oder Eisen und üb. die Zusammensetzung der daraus hervorgehenden Producte. Von Koene.

Ueber Siedepunctsregelmässigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen so wie üb. d. Theorie der specifischen Volume der Flüssigkeiten. Von H. Kopp.

Dieselben. No. 11.

Ueb. d. Umwandlung d. Rohrzuckers in Milchsäure. Von H. v. Blücher.

Ueb. d. Wirkung d. schwefl. Säure etc. Von Koene. (*Schluss.*)

Ueber die Nichtexistenz des schwefelsauren Stickstoffoxyds. Von Demselben.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler *und* Liebig. *October* 1844.

Untersuchungen üb. die Constitut. des äther. Oeles des schwarzen Senfs. Von H. Will.

Ueb. d. flücht. Oel der Alliaria officinalis. Von Th. Wertheim.

Bemerkungen üb. das Chloranil. Von A. W. Hofmann.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle (Bonifaciusbrunnen) zu Salzschlief im Fulda'schen. *Von Fresenius u. Will.*

Versuche zur Bestimmung der Nahrung, welche sich im Körper der Thiere fixirt. *Von F. Sacc.*

Ueber das Vorkommen einer grossen Menge Hippursäure im Menschenharn. *Von M. Pettenkofer.*

Ueber eine neue Reaction auf Galle u. Zucker. *Von Demselben.*

Ueber Idryl und Idrialin. *Von Boedecker.*

Chem. Beiträge zur Kenntniss der Schwämme. *Von Schlossberger u. Doepping.*

Ueb. d. Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Rohrzucker, Gummi, Stärkemehl u. Mannit. *Von Gottlieb.*

Ueb. d. Chinolin. *Von Bromeis.*

Merkwürdiger Fall von Arsenikvergiftung. *Von Wöhler.*

Ueber Vorkommen (angebliches) der Chinasäure im Tannensplint. *Von Demselben.*

Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Dr. R. F. Marchand, Prof. d. Chemie a. d. Universität zu Halle. Berlin, verlegt von M. Simion. 1844. 8. 458 S.

Lehrbuch der Chemie zum Gebrauche bei Vorlesungen so wie zum Selbstunterrichte. Von Leopold Gmelin. Erste Abtheilung. Die unorganische Chemie. Heidelberg, Univers.-Buchhandlung von Winter. 1844.

Ueber die Wärme u. Elasticität der Gase u. Dämpfe. Von C. Holtzmann, Prof. zu Mannheim. Mannheim bei T. Löffler. 1845.

E. H. v. Baumhauer, de ortu lapidum meteoricorum annexis duorum lapidum analysibus chemicis. Trajecti ad Rhenum, typ. mandav. van der Monde. 1844. 8.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik. Von Dr. G. W. Osann. Mit galvano-kaust. Abbildungen. Des 1. Beitrags 3. Lieferung. Würzburg, Voigt u. Mocker. 1844. 8.

VII.

Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Goldes, Cassius's Goldpurpur und das Knallgold.

Von

L. Figuier.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Juillet* 1844.)

Von allen anwendbaren Metallen ist das Gold sicher am wenigsten in seinen chemischen Verbindungen gekannt. Trotz der zahlreichen Arbeiten in den verschiedensten Epochen der Wissenschaft bleibt die Geschichte dieses Metalles noch in ein Gewirr von Unsicherheit und Dunkel gehüllt, welches seit langer Zeit den Chemikern aufgefallen ist.

Unter dem Namen des schwarzen Goldoxyds, des Goldoxyds mittelst Magnesia, Kali, Zinn, fasst man verschiedene Verbindungen zusammen, deren Identität lange noch nicht bewiesen ist. Mehrere Chemiker nehmen mit Berzelius die wahrscheinliche Existenz eines Bioxyds des Goldes von Purpurfarbe an. Die wirkliche Zusammensetzung von Cassius' Goldpurpur, des Knallgoldes, die Theorie der Erscheinungen, welche bei dem neuen Verfahren der Vergoldung sich zeigen, bieten endlich eben so viel sehr unvollkommen und verschieden beantwortete Fragen dar.

Die neuen Thatsachen, welche ich im Laufe dieser Arbeit beobachtet habe, werden, wie ich hoffe, einen Theil dieses Dunkels aufhellen und den Verbindungen des Goldes im Ganzen Zusammenhang und Gesetzmässigkeit, welche ihnen bis jetzt fehlten, verleihen können.

Ich werde damit anfangen, die Resultate meiner Untersuchungen über das Goldprotoxyd und Cassius's Purpur auseinanderzusetzen.

Goldprotoxyd.

Das Goldprotoxyd ist nur von Berzelius studirt worden, welcher es allein dadurch erhielt, dass er das Goldchlorür mit Kali zersetzte. In Bezug auf diese Verbindung bin ich zu Resul

taten gelangt, welche sehr von denen, die Berzelius erhalten hat, abweichen, und wenn meine Versuche richtig sind, so können die Charaktere und Eigenschaften, welche dieser ausgezeichnete Chemiker dem Goldprotoxyd zuertheilt, keineswegs demselben erhalten werden.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche der Chemie: „Man erhält das Goldoxydul, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergiesst. Dieses Oxydul wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten und fängt bald an, sich zu zersetzen, indem es Goldoxyd und metallisches Gold giebt.“

Man wird aus dem Folgenden ersehen, dass diese Eigenschaften nicht dem Goldprotoxyd angehören. Ich werde in der Folge zeigen, dass der Unterschied unserer Resultate ohne Zweifel darin liegt, dass Berzelius in seinen Versuchen gar nicht das reine Goldprotoxyd erhalten hat, sondern vielmehr ein Gemenge dieses Körpers mit viel metallischem Golde.

Das Goldprotoxyd ist im wasserhaltigen Zustande in der That ein Pulver von so dunkelvioletter Farbe, dass es schwarz erscheint; getrocknet zeigt es die blauviolette Farbe von Cassius's Goldpurpur. Es zersetzt sich erst bei 250°, indem es Sauerstoff abgiebt. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol löst es weder, noch zersetzt er es. Chlorwasserstoffsäure, mit ihm in Berührung gebracht, verwandelt es in metallisches Gold, welches sich ausscheidet, und in Goldchlorid, welches sich auflöst. Die Reaction, welche beim Kochen augenblicklich geschieht, ist in der Kälte nur erst nach Verlauf einer Viertelstunde vollendet. Unter diesen Umständen bildet sich anfangs Goldchlorür, welches selbst sich in der Folge zersetzt, indem es seine gewöhnliche Reaction in Berührung mit Wasser giebt:

$$3\,(Au_2\,Cu) = Au_2\,Cu_3 + Au_4.$$

Die Jodwasserstoffsäure, mit dem Goldprotoxyd in Berührung gebracht, färbt sich stark gelb und scheidet Goldjodür von grünlicher Farbe aus. Die darüber stehende Flüssigkeit ist eine Lösung von Goldjodür in Jodwasserstoffsäure. Wenn man das Ganze kochen lässt, so scheidet sich das Jod in Form von Dämpfen aus und das Gold fällt nieder. Es bildet sich also unter

diesen Umständen kein dem Goldchlorid entsprechendes Goldjodid *).

Bromwasserstoffsäure verhält sich wie Jodwasserstoffsäure. Sie giebt in der Kälte einen braunen Niederschlag von Bromür, während sie sich stark färbt. Beim Kochen klärt sich die Flüssigkeit vollkommen.

Das Königswasser löst in der Kälte das Goldprotoxyd auf.

Die Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure sind ohne Wirkung darauf; Kali und Natron lösen es nur, wie man sehen wird, im *status nascens* auf.

Das Ammoniak bildet damit eine blaue und explodirende Verbindung. Das Reiben mit einem harten Körper bringt es zur Verpuffung. Aber die Detonation ist weniger lebhaft als die des aus dem Tritoxyd bereiteten Knallgoldes.

Wasserstoffgas zersetzt es leicht in der Wärme, aber ohne auffallende Erscheinungen.

Das Protoxyd des Goldes muss unter die chemisch-indifferenten Verbindungen gesetzt werden; es kann sich in der That sowohl mit Säuren als Basen verbinden. Während also Kali dasselbe im *status nascens* auflöst (z. B. bei der Behandlung des Protochlorür des Goldes mit Kali), werden wir auf der andern Seite sehen, dass sich die Zinnsäure leicht damit verbinden kann.

Man darf dem Protoxyd keineswegs eine ausserordentliche Veränderlichkeit zuschreiben, wie Berzelius glaubt. Es ist in der That viel weniger veränderlich als das Tritoxyd, ein übrigens sehr natürlicher Umstand, da die ersten Oxydationsstufen eines Metalles im Allgemeinen mehr Beständigkeit zeigen als die höheren Oxyde. So zersetzt sich das Protoxyd bei einer Temperatur von 250°, und das Tritoxyd bei 245°. Das directe Licht, welches nach einiger Zeit das Goldtritoxyd zersetzt, ist ohne Einwirkung auf das Protoxyd. Auch bleibt eine grosse Anzahl chemischer Reagentien, welche das Goldtritoxyd leicht zersetzen, ganz ohne Wirkung auf das Protoxyd, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, Weinsteinsäure.

---

*) Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf Goldprotoxyd wird uns gestatten, das Goldjodür mit vielem Vortheile darzustellen, eine Verbindung von ziemlich grosser Anwendung in der Medicin und deren Darstellung mit Recht nach den jetzt gewöhnlichen Methoden für sehr schwer gehalten worden ist.

Bevor ich die Eigenschaften des Goldprotoxyds verlasse, will ich ein Wort über seine Löslichkeit mit destillirtem Wasser sagen.

Wenn das Goldprotoxyd getrocknet ist, so ist es vollkommen unlöslich in Wasser; wenn man es aber im Augenblicke seiner Bereitung mit destillirtem Wasser in Berührung bringt, so erzeugt es eine scheinbare Lösung. Wenn man also das Goldprotoxyd, welches man mittelst Goldchlorür und Kali erhalten hat, auf dem Filter aussüssen will, so bemerkt man, dass eine kleine Quantität des Products mit dem Aussüsswasser fortgerissen wird, welches stark blauviolett gefärbt abläuft. Diese Flüssigkeit bietet im verdünnten Zustande eine schwache Lakmusfärbung dar; concentrirter erscheint sie schwarz. Zwei bis drei Tage bleibt diese Lösung hell; aber zu Ende dieser Zeit hat sich das Oxyd völlig niedergeschlagen und erscheint auf dem Boden des Gefässes in Form einer blauen Wolke. Der Zusatz eines in der erwärmten Flüssigkeit löslichen Salzes erzeugt eine augenblickliche Abscheidung des Oxyds; einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure klären sie sogleich.

Man muss wohl hinzufügen, dass diese Erscheinung sich nicht immer zeigt und dass unter mehreren Umständen, ohne dass ich den Grund davon einsehe, das Aussüsswasser nicht eine Spur des Protoxyds gelöst hat. Wie dem auch sei, so gehört dieses merkwürdige Löslichkeitsverhältniss wahrscheinlich unter dieselbe Classe wie das des Berlinerblau's, einiger Metalloxyde, von Cassius's Purpur, der Jodstärke und vielleicht der Stärke selbst.

Hier folgen nun die Hauptverhältnisse, unter denen ich die Bildung des Goldprotoxyds beobachtete. Ich zweifle nicht, dass fernere Erfahrungen der Chemiker die Zahl dieser Thatsachen vermehren werden.

1) Wenn man in eine mit Wasser verdünnte Lösung von Goldchlorür, welche durch Eindampfen bis zur Trockne von überschüssiger Säure befreit ist, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt, so bildet sich ein dunkelvioletter Niederschlag von Goldprotoxyd. Der dabei stattfindende Vorgang wird durch die Formel ausgedrückt:

$$Au_2\,Cl_3 + 2\,(HgO) + H_3\,O_3 = Cl_3H_3 + 2\,(Hg\,O_2) + Au_2\,O.$$

Bisweilen scheidet sich der Niederschlag nicht ab und das Oxyd bleibt gelöst oder bildet eine von den scheinbaren Lösungen, welche es oft hervorbringt. Bringt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich der Niederschlag unmittelbar aus.

Bei dieser Operation ist es von Wichtigkeit, nicht einen Ueberschuss vom Quecksilbersalze zuzusetzen; denn es würde Quecksilberchlorür entstehen, wegen der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, welche die Reaction begleitet. In dieser Beziehung genügt es, nicht alles Gold niederzuschlagen und aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch wenig durch nicht zersetztes Goldchlorür gelb gefärbt wird.

2) Die Zersetzung des Goldprotochlorürs mittelst Kali ist eine gute Darstellungsmethode des Goldprotoxyds; aber es giebt einige Vorsichtsmaassregeln, welche für die Erhaltung eines reinen Productes unerlässlich sind.

Eine Lösung von Goldchlorür dampft man zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand auf einem Sandbade, dessen Temperatur durch das Thermometer angezeigt wird. Die Masse rührt man unaufhörlich um, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat, ohne die Temperatur von 150° zu übersteigen. Bei einer höhern Temperatur würde das Protochlorür den grössten Theil seines Chlors verlieren.

Wenn man darauf kaustisches Kali auf das Gemisch bringt, so scheidet sich ein schwarzvioletter Niederschlag von Goldprotoxyd ab und die Flüssigkeit färbt sich durch die Lösung eines Theils des Oxyds im Alkali gelb. Man filtrirt, und Salpetersäure, welche man gerade zur hinreichenden Sättigung des Kali's zusetzt, schlägt den Rest des Oxyds in Form eines gallertartigen Hydrats von dunkelvioletter Farbe nieder. Man darf die Säure nicht in Ueberschuss zusetzen, denn das Königswasser, welches sich so bildet, würde das Product auflösen; man muss vielmehr die Flüssigkeit etwas alkalisch erhalten. Man vereinigt die Producte dieser beiden Behandlungsweisen auf demselben Filter.

3) Wenn man concentrirte Essigsäure mit dem Tritoxyd des Goldes, welches man durch Zersetzung des goldsauren Kali's mittelst Salpetersäure erhalten hat, kocht, so ist die filtrirte Flüssigkeit stark gelb gefärbt und beim Eindampfen bis fast zur Trockne scheidet sich eine ziemlich grosse Quantität von Goldprotoxyd aus.

4) Das Goldtritoxyd (die Goldsäure), welches man eben aus goldsaurer Magnesia oder Baryt erhalten hat, löst sich bald, mit Kali- oder Natronlauge verdünnt, zu einer goldgelben Flüssigkeit auf. Wenn man aber versucht, diese Lösung einzudampfen, so scheidet sich immer Goldprotoxyd ab, man mag sie concentriren, auf welche Weise man will. Die Verdunstung mit oder ohne Zutritt der Luft bei einer sehr gemässigten Temperatur, die Anwendung des luftleeren Raumes und selbst die spontane Verdunstung gestatten nicht, diese Zersetzung zu vermeiden.

Vor Allem aber geschieht dieselbe beim Siedepuncte. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und scheidet einen grünlichen Niederschlag, wahrscheinlich von Goldtritoxyd, aus, an dessen Stelle bald eine reichliche violette Schicht von Goldprotoxyd tritt. Diese Reaction dauert merkwürdig lange und ich habe oft Flüssigkeiten, welche nur 20 Grammen Goldoxyd enthielten, nach beinahe 2 Tage langem Kochen sich fortwährend trüben und (beim Kochen) Goldprotoxyd absetzen sehen *).

---

*) Schon Pelletier hat in seiner Abhandlung über das Goldoxyd diesen schwarzvioletten Niederschlag, welcher sich immer beim Eindampfen der goldsauren Kalilösung bildet, erwähnt. Indem er aber diesen Niederschlag als das gewöhnliche wasserfreie Goldtritoxyd betrachtete, verfolgte er seine Untersuchungen nicht weiter. Die Analyse zeigte mir, dass dies Goldprotoxyd sei. Wie aber soll man diese merkwürdige Reaction erklären?

Ich nehme an, dass sich in diesem Falle eine neue Sauerstoffsäure des Goldes, die sauerstoffreichste dieser Reihe, bildet. In der That habe ich nachgewiesen, dass bei dieser Reaction nicht eine Spur Sauerstoff frei wird; und da das geschmolzene Aetzkali, dessen ich mich wohlweislich bei diesen Versuchen bedient habe, Spuren eines organischen Körpers, welcher das Goldtritoxyd in Protoxyd umwandeln könnte, nicht enthalten kann, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass sich das Goldtritoxyd unter diesem Verhältnisse in Goldprotoxyd und eine neue Säure zersetzt, welche noch mehr Sauerstoff als das Tritoxyd enthält. Folgendes beobachtet man in der That, wenn man die auf ähnliche Weise behandelten Flüssigkeiten mit Schwefel- oder Salpetersäure sättigen will. Die zugesetzte Säure scheidet nicht zersetztes Goldtritoxyd aus; es entweicht allein Kohlensäure, von der Einwirkung der Luft herrührend, und die filtrirte Flüssigkeit bleibt stark gelb gefärbt.

Diese Lösung, sich selbst überlassen, giebt uns bald Zeichen einer offenbaren Zersetzung. Sie färbt sich sogleich grün, trübt sich und scheidet Gold aus. Die Unbeständigkeit des isolirten Products ist so gross, dass, wenn man seine Lösung nur bis 60 oder 65 Grad erhitzt, sie sich alsbald trübt; es entweichen ganz kleine Gasblasen und Gold fällt nieder.

Uebrigens giebt diese Lösung mit Chlorbaryum einen grünlichen Niederschlag und wird durch schwefelsaures Zink augenblicklich niedergeschlagen; eine Erscheinung, welche das Goldtritoxyd in seiner salzsauren Lösung nicht zeigt.

Ich begnüge mich hier, die nach meiner Meinung wahrscheinliche Existenz dieser neuen Säure anzudeuten, welche in Wasser oder wenigstens

5) Das neutrale Chlorgold, ebenfalls mit Kali oder Natron bei der Siedehitze behandelt, bildet, nach etwas längerem Kochen, eine ziemlich bedeutende Menge des Goldprotoxyds, so dass man auf diese Weise dasselbe darstellen könnte.

Das einfache und doppelt-kohlensaure Kali erzeugen dieselbe Erscheinung mit neutralem Chlorgold *).

---

angesäuertem Wasser löslich sein würde und deren ungemeine Unbeständigkeit mich bis jetzt an einer vollkommneren Prüfung verhinderte. In einer nächsten Arbeit werde ich diese Untersuchungen wieder aufnehmen.

*) Ebendeshalb erhält man, wenn man längere Zeit eine Chlorgoldlösung mit einem grossen Ueberschuss von doppelt-kohlensaurem Kali kochen lässt, nach dem neuen Vergoldungsverfahren durch Eintauchung, eine Flüssigkeit, womit man unmittelbar beim Kochen eingetauchte Kupferstücke vergoldet. Nimmt man unter diesen Verhältnissen die Entstehung der erwähnten neuen Säure an, so erhalten wir sehr gut die Theorie dieser merkwürdigen Thatsache, welche, wie ich glaube, bisher unrichtig erklärt worden ist. Im Allgemeinen sagt man, dass das Goldprotoxyd die Ursache der Vergoldung sei. So drückt sich Dumas in seinem Bericht an die Academie über das neue Verfahren bei der Vergoldung folgendermaassen aus:

„Ihren eignen Versuchen nach glaubt die Commission, dass die Ansicht von Wright und Elkington begründet sei. Sie betrachtet die bei der Vergoldung auf nassem Wege angewandte Flüssigkeit als wesentlich bestehend aus Goldprotochlorid und Chlorkalium, welche in einer Lösung von einfach- und auch doppelt-kohlensaurem Kali aufgelöst sind. Allerdings könnte man die Flüssigkeit so ansehen, als enthielte sie in Kali gelöstes Goldprotoxyd und als gehöre alles Chlor dem Chlorkalium an."

Man kann aber nicht das Goldprotoxyd als Ursache der Vergoldung annehmen. Dasselbe fällt, sobald es entsteht, nieder, denn der schwarzviolette Niederschlag, welcher sich am Boden des Gefässes ansammelt, ist eben das Goldprotoxyd und nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Gold. Diese Verbindung ist ohne Einfluss auf die Vergoldung. Wenn man übrigens die im Gebrauch befindliche Flüssigkeit untersucht, so kann man Gold als Tritoxyd daraus erhalten. Man braucht nur die alkalische Flüssigkeit vollständig mit einer Säure zu sättigen, oder auch dieselbe durch Chlorbaryum zu fällen und den Niederschlag mit Salpetersäure, welche die Goldsäure nicht angreift, aufzulösen. Die wahre Ursache der Vergoldung ist demnach das in Kali gelöste Goldtritoxyd. Aber wie wirkt dieses goldsaure Kali? Nicht etwa so, dass es bei 100 Grad sich auf angegebene Weise zersetzt und das Goldprotoxyd ausscheidet mit Bildung einer neuen Sauerstoffsäure des Goldes von merkwürdiger Unbeständigkeit und demnach ganz geeignet, Gold auf die Oberfläche des eingetauchten Kupfers abzusetzen? Die Gegenwart von Kupfer in dieser Flüssigkeit beschleunigt und ruft so zu sagen diese gewöhnlich sehr langsame Umbildung hervor; und das Kupfer würde sich, indem es sich des durch die Zersetzung der neuen Säure befreiten Sauerstoffes bemächtigte, in der Flüssigkeit auflösen, während das Gold sich auf die Oberfläche niederschlägt.

Diese Ansicht wird dadurch gerechtfertigt, dass man während der Vergoldung die Bildung von Goldprotoxyd beobachtet und dasselbe so lange erscheint, als die Flüssigkeit noch für die Vergoldung taugt. Ueberdiess hat Hr. v. Ruolz beobachtet, dass diese Lösungen nur bei 100 Grad vergolden können und einige Grade unter dem Siedepunct ohne Einwirkung auf das Kupfer bleiben. Ausserdem habe ich schon angeführt, dass die Umbil-

6) Aufgüsse vegetabilischer Substanzen, mit Chlorgold unter Gegenwart eines fixen Alkali's im Ueberschusse behandelt, erzeugen bei wenig erhöhter Temperatur oder besser bei einige Stunden langer Berührung einen sehr reichlichen Absatz von Goldprotoxyd, welches ein wenig organische Substanz enthält.

7) Das essigsaure, citronensaure, weinsaure Kali bilden bei einem Ueberschusse freien Kali's mit Chlorgold unter denselben Umständen Goldprotoxyd.

Die vorhergehenden Thatsachen scheinen ziemlich sicher die Einwirkung der organischen Salze auf Goldchlorid zu constatiren. Wenn man letztere auf Goldchlorür unter Gegenwart eines Alkali's einwirken lässt, so bildet sich Goldprotoxyd; denn der Niederschlag giebt, mit Salzsäure behandelt, gefälltes Gold und eine Lösung von Goldchlorid. Wenn aber die organischen Salze neutral oder sauer sind, so entsteht metallisches Gold.

Man kann sich davon durch einen sehr einfachen Versuch überzeugen. Lässt man Goldchlorür mit einer Lösung von Weinsäure oder neutralem weinsaurem Kali kochen, so entsteht ein Niederschlag von Gold, welcher zugleich metallischen Glanz und ganz ochergelbes Ansehen zeigt. Wenn man aber die Flüssigkeit, welche noch unzersetztes Goldchlorür enthält, filtrirt und Kali im Ueberschuss zusetzt, so bildet sich sogleich ein schwarzvioletter Niederschlag von Protoxyd.

---

dung des Goldtritoxyds unter dem Einflusse des Kali's nur bei siedender Flüssigkeit vor sich geht.

Ich kann indess vor der Hand diese Erklärung nur mit Vorbehalt geben; wenn aber im Verlaufe dieser Untersuchungen die Existenz der angeführten neuen Verbindung ausser Zweifel gesetzt sein wird, so kann dieser Punct nicht mehr in Frage stehen.

Wenn die Flüssigkeit aufhört zu vergolden, so enthält sie noch viel Gold, aber dasselbe befindet sich beinahe ganz, wie ich mich davon überzeugt habe, in dem Zustande von Kalium-Goldchlorid und es bleibt nur eine geringe Quantität goldsauren Kali's zurück. Man weiss, dass Kalium-Goldchlorid für die Vergoldung auf nassem Wege untauglich ist. Die schöne grüne Vergoldung, welche man bei demselben Verfahren auf der Oberfläche des Kupfers erhält, entsteht dadurch, dass man der Goldlösung salpetersaures Silber zusetzt. Das Kupfer reducirt das Silbersalz; das präcipitirte Silber bildet mit Gold, welches sich gleichzeitig ablagert, eine Vereinigung von der eigenthümlichen grünen Färbung. Das Silbersalz, welches durch Zusatz von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit sich bildet, ist ohne Zweifel eine Verbindung von Chlorsilber mit Chlorkalium, ein Salz, welches sehr leicht durch Kupfer, namentlich in alkalischer Lösung, reducirt wird.

Man darf indess diese Thatsache nicht auf alle neutrale organische Stoffe ausdehnen; denn der Alkohol und Zucker z. B. geben unter dem Einflusse von neutralem und saurem Goldchlorür, oder einer freien alkalischen Basis, nur metallisches Gold. Salzsäure entzieht in diesem Falle dem Niederschlage nicht eine Spur von Gold.

Analyse. Weit entfernt, zu glauben, dass ich in dem schwarzvioletten Niederschlage, welcher sich bei den eben erwähnten verschiedenen Reactionen bildet, dasselbe Goldprotoxyd finden würde, wovon mir die Versuche von Berzelius eine so verschiedene Ansicht gaben, musste ich auf die Analyse dieses Körpers eine ganz besondere Aufmerksamkeit wenden. Indem ich verschiedene Mittel der Analyse, als die Reduction durch Wasserstoff, die Zersetzung durch Salzsäure, versuchte, erkannte ich in der einfachen Einwirkung der Wärme auf dieses Oxyd das sicherste und leichteste Mittel zur Zerlegung. In der That erhielt ich, indem ich den Werth dieses analytischen Verfahrens mit dem gewöhnlichen Goldtritoxyd prüfte, mehrmals die theoretische Zahl bis auf die erste Decimalstelle, was um so mehr die Richtigkeit des von Berzelius bestimmten Atomgewichtes des Goldes bestätigt. Das sehr einfache Verfahren, welches ich bei der Analyse des Körpers angewandt habe, ist folgendes:

Eine unbestimmte Quantität Oxyd, aber ziemlich gleich 1 Gramm, wurde in eine sehr enge und an ihrem Ende in eine Kugel ausgeblasene Glasröhre gebracht. Man berechnete die kleine Quantität Luft, welche in der Röhre enthalten war, und da ihr Inhalt niemals 4 Cubikcentimeter überstieg, so sieht man, dass der bei der Verschiedenheit der Temperatur daraus entstehende Fehler wegen der Kleinheit des Luftvolums ganz verschwindet. Der Sauerstoff wurde über Wasser gesammelt und das Metall nach dem Glühen gewogen.

Von 4 Analysen des Goldprotoxyds, welches im luftleeren Raume getrocknet worden war, wurden die beiden ersten mit Goldprotoxyd angestellt, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten war, die dritte mit Goldprotoxyd, aus Chlorgold und kaustischem Kali dargestellt, und die vierte mit demselben aus Goldtritoxyd und Kali. In den beiden letzten Versuchen war das Gold vor der Wägung mit Salzsäure behandelt worden, weil das so erhaltene Oxyd immer ein wenig anderthalb-kohlensaures

Kali enthält, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Das Volum des Sauerstoffes ist, der Kürze wegen, auf 0° und 760 Millimeter zurückgeführt.

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Sauerstoff	41 CbC.	32 CbC.
Gold	1,409 Grm.	1,147 Grm.

	Dritte Analyse.	Vierte Analyse.
Sauerstoff	26 CbC.	16 CbC.
Gold	1,012 Grm.	0,585 Grm.

Diess in 100 Theilen:

	Erste Analyse.	Zweite Analyse.
Sauerstoff	3,95	3,85
Gold	96,05	96,15
	100,00.	100,00.

	Dritte Analyse.	Vierte Analyse.
Sauerstoff	3,52	3,78
Gold	96,48	96,22
	100,00.	100,00.

Das Mittel daraus giebt:

für Gold	96,23
für Sauerstoff	3,77
	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel Au_2O des Goldprotoxyds; man hat in der That:

		Ber.	Gef.
1 Aequival. Gold	= 2486	96,13	96,23
1 Aequival. Sauerstoff	= 100	3,87	3,77
	2586	100,00	100,00.

Ich kann das Goldprotoxyd nicht verlassen, ohne noch den Grund der Verschiedenheit der vorstehenden Resultate mit denen von Berzelius anzuführen und zu zeigen, wie dieser Chemiker dazu geführt werden konnte, das Goldprotoxyd als *ein grünes Pulver von ungemeiner Veränderlichkeit* zu beschreiben. Die Verschiedenheit unserer Resultate liegt, wie ich glaube, daran, dass Berzelius mit Goldchlorür arbeitete, welches er bei zu

hoher Temperatur erhalten hatte, wodurch der grösste Theil des gebildeten Chlorürs zersetzt wurde. Dieser Chemiker empfiehlt in der That zur Bereitung des Goldchlorürs, man solle das Goldchlorid bis zur Schmelztemperatur der Zinns, welche nach den meisten Experimentatoren = 210° ist, erhitzen; nun aber ist es leicht, sich durch den Versuch zu überzeugen, dass das Goldchlorid, nur bis auf 150 bis 160° erhitzt, sich vollständig in Chlorür von zeisiggelber Farbe umwandelt. Wenn man darauf die Temperatur bis auf 210° erhöht, so zersetzt sich dieses Chlorür grossentheils und seine gelbe Farbe nimmt durch seine Vermengung mit der ochergelben Farbe des reducirten Goldes ab. Wenn man dieses Pulver in kaltes Wasser bringt, so sieht man das reducirte Gold sich auf dem Boden des Gefässes absetzen und das nicht zersetzte Chlorür mit seiner gelben Farbe im Wasser suspendirt. Dagegen lässt das bei 150 oder 160° dargestellte Goldchlorür, in kaltes Wasser gebracht, kein Gold fallen, und nur nach ungefähr einer halben Stunde fängt es, wegen seiner eigenthümlichen Zersetzbarkeit, an, Gold abzuscheiden.

Ich habe übrigens den Versuch nach den Vorschriften von Berzelius ausgeführt, und man wird sehen, dass die Erklärung seines Resultates keinem Zweifel unterliegt.

Eine Lösung von 15 Grammen Gold in Königswasser dampfte ich ziemlich zur Trockne ein. Der Rückstand wurde auf dem Sandbade erhitzt, ohne die Temperatur von 205° zu übersteigen, und unter fortwährendem Umrühren des Pulvers, so lange bis die Chlorentwickelung unmerklich wurde. Es blieb ein mattgelbes Pulver zurück, welches übrigens in kaltem Wasser viel metallisches Gold fallen liess.

Beim Verdünnen des so dargestellten Chlorürs mit kaustischer Kalilauge und Umrühren des Gemisches mit einem Stabe zeigte sich ein Niederschlag von dunkelgrüner Farbe. Aber nachdem die Flüssigkeit zwei Minuten in Ruhe gestanden hatte, erkannte man leicht, was entstanden war. Die Flüssigkeit zeigte drei deutlich unterschiedene Schichten. Die unterste bestand aus metallischem Gold in Flittern; die zweite aus Goldprotoxyd von schwarzvioletter Farbe; die darüber stehende Schicht war stark gelb gefärbt und bestand aus Goldprotoxyd, in Kali gelöst.

In der That gelang es, diese drei Körper für die Untersuchung isolirt zu erhalten. Indem ich nämlich das Gemisch

auf's Filter brachte, schied sich die gelbe alkalische Lösung ab; mit Salpetersäure gesättigt, liess sie das Goldprotoxyd, welches sie enthielt, absetzen. Indem ich mehrmals kaltes destillirtes Wasser auf's Filter brachte, löste sich das Oxyd, und die blauschwarze Lösung, enthaltend Goldprotoxyd, liess dieses Oxyd unter Zusatz von Chlornatrium beim Erwärmen fallen. Auf dem Filter blieb metallisches Gold, kenntlich durch seine Farbe.

Dieser Versuch macht es, wie ich glaube, ohne Mühe begreiflich, wie Berzelius glauben konnte, dass unter diesen Umständen sich ein *ungemein veränderliches und grünes* Oxyd bilde. In der That giebt Kali, dem unter den betreffenden Umständen erhaltenen Goldchlorür zugesetzt, einen schwarzvioletten Niederschlag, welcher, unter Umrühren mit metallischem Golde und der gelben Lösung des Goldprotoxyds in Kali, durch Vermischung der Farben eine dunkelgrüne Färbung zeigt, welche man dem Goldprotoxyd selbst zuschreiben konnte. Das metallische Gold, welches sich darauf in der Ruhe abscheidet, konnte man der Zersetzung dieses Oxyds zuschreiben.

Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass das auf diese Weise und bei passender Temperatur dargestellte Goldprotoxyd, sich selbst in der Flüssigkeit überlassen, nicht eine Spur von Zersetzung zeigt.

Man wird mir vergeben, wenn ich etwas lange bei dieser Auseinandersetzung verweilt habe. Abweichend von den Ansichten eines Chemikers wie Berzelius, suchte ich blos zu beweisen, dass ich nur der Evidenz der Thatsachen gehorche.

Cassius's Purpur.

Cassius's Purpur, schon seit dem 15. Jahrhundert durch die Untersuchungen von Basilius Valentinus bekannt, ist von allen Goldverbindungen am häufigsten und mannigfaltigsten untersucht worden, und unter allen chemischen Verbindungen giebt es wenige, welche mehr die Wissbegierde der Chemiker angeregt haben. Unter seinen Bearbeitern genügt es an die Namen eines Cassius, Glauber, d'Orchall, v. Kunkel, des Grafen v. Milly und in neuester Zeit eines Macquer, Proust, B. Pelletier, Vauquelin, Oberkampf, Berzelius, Gay-Lussac, Fuchs, Dumas, Buisson, Robiquet u. s. w. zu erinnern.

Indessen ist Cassius's Purpur ungeachtet der Arbeiten einer so grossen Zahl von Chemikern noch, wie man weiss, eine schlecht gekannte Verbindung, trotz der zahlreichen, widersprechenden Ansichten, welche eine nach der andern zur Erklärung der wirklichen Constitution oder wenigstens der Natur seiner elementaren Bestandtheile auftauchten. So sehr ich daher auch wünschte, eine zusammenhängende Darstellung der Arbeiten und Ansichten meiner Vorgänger geben zu können, so sehe ich mich doch genöthigt, da hier nicht dazu der Ort ist, die historischen Fragen zusammenzufassen, indem ich die Quellen nachweise, wo ihre detaillirte Auseinandersetzung zu finden ist.

Demnach führe ich nur an, dass Cassius's Purpur betrachtet worden ist:

1) als ein Gemenge oder eine wirkliche Verbindung von Gold und Zinnsäure, von Macquer (*Dict. de Chimie*); Proust (*Journal de Physique*); B. Pelletier (*Mémoire de Chimie, T. LXXX*); Oberkampf (*Annales de Chimie, T. LXXX*); Marcadieu (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXXIV*); Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Phys. T. XLIX*);

2) als ein Gemenge von Goldoxyd, metallischem Gold und Zinnoxyd, von Vauquelin (*Annales de Chimie, T. LXXVII*);

3) als eine Verbindung von Zinnoxydul und dem hypothetischen Goldbioxyd und später als eine Verbindung von Goldprotoxyd und einem eigenthümlichen Zinnoxyd Sn_2O_3, von Berzelius (Lehrbuch der Chemie);

4) als eine Verbindung von Zinnsesquichlorid und metallischem Golde, von Buisson (*Journal de Pharm. T. XVI*);

5) als ein zinnsaures Salz mit einem unbekannten Goldoxyd, von Robiquet (*Journ. de Pharm. ibid.*);

6) als ein Doppelsalz von zinnsaurem Goldbioxyd und Zinnoxydul, von Dumas (Lehrbuch der Chemie);

7) als ein Doppelsalz von zinnsaurem Goldprotoxyd und Zinnoxydul, von Fuchs (Poggend. Annalen, 1833).

Es ist schwer zu sagen, welche dieser verschiedenen Ansichten heutzutage am meisten verbreitet ist. Die Ansicht der Chemiker muss bei so vielen widersprechenden Resultaten, welche unmöglich vereinigt werden können, nothwendig unentschieden bleiben. Die Einen nehmen die Existenz eines Goldoxyds im Purpur an; aber dieser Begriff ist ziemlich unbestimmt bei der

verschiedenen Natur des Goldoxyds je nach Berzelius, Vauquelin, Robiquet, Fuchs und Dumas. Die grösste Zahl stimmt, glaube ich, mit der Annahme von Macquer, welche durch die Autorität Gay-Lussac's unterstützt wird, überein und betrachtet den Purpur als ein eigenthümliches Gemenge von metallischem Golde und Zinnoxyd. Sarzeau hat neuerdings geglaubt, bei Gelegenheit einiger ausgegrabenen Goldmünzen aus den letzten Zeiten des römischen Kaiserthums, mit neuen Thatsachen diese allgemeine Ansicht unterstützen zu müssen, indem er in jenen den Goldpurpur erkennen wollte, welcher sich ganz durch den Einfluss der Zeit gebildet habe *).

---

*) Gay-Lussac gründet seine Ansicht auf folgendes von Marcadieu angestellte Experiment, welches er selbst wiederholt und sorgfältig abgeändert hat.

Eine Legirung von 2 Theilen Gold, 3½ Theilen Zinn und 15 Theilen Silber giebt, mit Salpetersäure zur Lösung des Silbers behandelt, einen Niederschlag von Cassius's Purpur. Da Salpetersäure das Gold nicht auflöst, so schliesst Gay-Lussac daraus, dass der Purpur ein inniges Gemenge von Gold und Zinnsäure sei. Er nennt diesen eigenthümlichen Zustand des Gemenges einen innigen Zusammenhang ohne Diffusion (*une adhérence intime sans diffusion*).

Dieser Versuch, welcher die Meinung vieler Chemiker gewonnen hat, lässt sich jedoch ohne Mühe auch auf entgegengesetzte Weise erklären und schliesst meiner Ansicht nach keineswegs die Gegenwart eines Goldoxyds im Purpur aus.

In der That sehe ich kein Bedenken für die Annahme, dass die Salpetersäure, welche das Gold nicht oxydirt, dasselbe dessenungeachtet bei Gegenwart von Zinnsäure, welche Verwandtschaft zu Goldoxyd hat, das sich somit zu bilden strebt, oxydiren könne. In der That beobachtet man alle Augenblicke in der Chemie Erscheinungen dieser Art, welche die Alten *prädisponirende Verwandtschaft* nannten; die Gegenwart eines Körpers, welcher fähig ist, sich mit dem Producte einer Verbindung zu vereinigen, ruft die Bildung dieses Products selbst hervor.

Man hat diesem Versuche von Gay-Lussac eingewendet, dass sich das Gold hätte in Untersalpetersäure, welche während der Reaction frei geworden, lösen können. Aber dieser Einwand ist nicht zulässig; denn die Untersalpetersäure löst das Gold nicht auf, wie ich mich mit sehr vielen Chemikern (Davy, Baudrimont u. s. w.) überzeugt habe. Aber auf der andern Seite scheint es mir sehr erwiesen durch die älteren, aber sicher ganz exacten Versuche von Sage, welche sich in dem System der Wissenschaften von Fourcroy finden, dass das Gold in Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, gelöst oder, wenn man will, oxydirt wird.

Schliesslich füge ich noch hinzu, dass kein Grund vorhanden ist, das so gebildete Product, dessen quantitative Analyse noch nicht wirklich angestellt worden ist, als Cassius's Purpur, nicht als ein einfaches Gemenge von Zinnoxyd und metallischem Golde anzusehen, welches diese eigenthümliche Purpurfärbung dem ungemein vertheilten Gold ertheilt.

Was die von Sarzeau angeführte Thatsache anlangt, so ist es klar, dass sie nichts zur Lösung der Frage beiträgt. Der Purpur existirte nicht, wie er meint, schon gebildet in den vergrabenen Münzen, da sie eine graue Farbe zeigten und der Purpur nur erst bei der Behandlung mit Salpeter-

Die Resultate meiner Versuche über Cassius's Purpur weichen merklich von den frühern Versuchen ab.

In der That geht aus meinen Versuchen hervor, dass Cassius's Purpur eine bestimmte Verbindung ist von Goldprotoxyd und Zinnoxyd. Der klarste Beweis, welchen man hier beibringen kann, ist der Umstand, dass, wenn man Zinnsäure und Goldprotoxyd zusammenbringt, sich direct der Purpur bildet. Es genügt für diesen Versuch, das Goldprotoxyd kochen zu lassen mit einer Lösung des zinnsauren Kali's, welches durch Auflösung der Zinnsäure, die man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellt, in Kali erhalten wird. Cassius's Purpur scheidet sich in der Form eines flockigen Niederschlages ab, welcher sich übrigens kaum durch seine Farbe von dem angewandten Protoxyd unterscheidet. Die Analyse zeigt in dieser Verbindung die Constitution von Cassius's Purpur.

Zudem giebt es noch einige andere Thatsachen, welche zu demselben Schlusse führen. Cassius's Purpur, mit Salzsäure behandelt, giebt eine Lösung von Zinnbichlorid ohne eine Spur von Protochlorid; kochende Kalilösung nimmt daraus die Zinnsäure, welche durch Sättigung des Alkali's zum Vorschein kommt. Die Zinnsäure existirt demnach wirklich in dem Purpur.

Was das Vorhandensein des Goldprotoxyds anlangt, so kann man daran nicht zweifeln, denn Cassius's Purpur und das Goldprotoxyd haben, getrocknet, ganz dieselbe Farbe. Wenn man übrigens Salzsäure auf Cassius's Purpur einwirken lässt, so besteht der Rückstand nach Einwirkung dieser Säure einzig aus Gold, was natürlich ist, da die Salzsäure in diesem Falle das Goldprotoxyd zersetzt, indem sich Wasser bildet und metallisches Gold zurückbleibt.

Aber ich werde mich bei Angabe der wirklichen Verhältnisse, in denen das Goldprotoxyd und die Zinnsäure sich zu dieser Verbindung vereinigen, auf die Resultate stützen, welche mir zahlreiche Analysen verschiedener Purpurarten lieferten.

Indem ich zum Zwecke dieser Untersuchungen mit grosser Sorgfalt nach den Vorschriften der verschiedenen Chemiker dar-

---

säure zum Vorschein kam. Da nun aber diese Münzen Gold, Silber und Zinn enthielten, so begreift man, wie diess zuging: man machte einfach den vorigen Versuch von Gay-Lussac, indem man Salpetersäure auf eine Legirung von Gold, Silber und Zinn einwirken liess.

gestellte Purpurarten der Analyse unterwarf, kam ich niemals zu einem Resultate, welches mit dem einer frühern Analyse übereinstimmte oder in Aequivalenten ausgedrückt werden konnte. Aber nachdem ich versucht hatte, diese Purpurarten der Einwirkung einer kochenden Kalilösung zu unterwerfen, fand ich, dass das Kali eine verschiedene Quantität Zinnoxyd aufnimmt und dass das Resultat dieser Einwirkung immer eine Verbindung von identischer Natur ist. Indem ich also Purpurarten von verschiedener Zusammensetzung mit kochender Kalilösung behandelte, bemächtigte sich das Kali der überschüssigen Zinnsäure, welche unter verschiedenen Verhältnissen, welche später erwähnt werden sollen, in die Verbindung eingegangen war, und der normale Purpur von Cassius kam zum Vorschein.

Es folgt nun eine Analyse und die besonderen Umstände, welche die Behandlung von Cassius's Purpur mit Kali begleiten.

15 Grammen von Cassius's Purpur, welcher mit einer Zinnlösung erhalten worden, wurden einige Minuten lang mit einer kochenden Lösung kaustischen Kali's behandelt und das Gemisch zur Abscheidung des gebildeten zinnsauren Kali's auf's Filter gebracht. Das Product dieser Einwirkung hat die Eigenthümlichkeit, sich in destillirtem kaltem Wasser zu lösen und die dem Goldprotoxyd und dem Purpur von Cassius scheinbaren Lösungen zu geben. Dieses Verfahren bietet ein bequemes Mittel dar, das Product der Reaction in einem gewissen Zustande von Reinheit zu erhalten. Das Product wurde wiederholt zu seiner Lösung mit destillirtem Wasser auf dem Filter übergossen, und nachdem man die stark violett gefärbte Lösung zusammen gebracht, schlug man sie durch Zusatz von wenig Salmiak zu der erhitzten Flüssigkeit nieder. Der Niederschlag wird gewaschen, im luftleeren Raume getrocknet und nach der Methode von Proust analysirt, welche darin besteht, dass man den angewandten Purpur wiegt, um das Wasser zu entfernen, glüht, darauf den geglühten Körper mit Königswasser behandelt, welches das Gold und ein wenig Zinnoxyd löst, und endlich die concentrirte Goldlösung verdünnt und durch schwefelsaures Eisen niederschlägt. Das Gewicht des Goldprotoxyds findet man durch Rechnung aus dem erhaltenen Gewichte des Goldes. Die Zinnsäure ist in der Differenz zwischen dem Gewichte des geglühten Purpurs und des Goldes gegeben. Endlich wird das Wasser durch die

Differenz zwischen dem Gewichte des angewandten Purpurs und der gefundenen Summe des Goldoxyds und der Zinnsäure, oder des Purpurs nach dem Glühen, erhalten*).

1,263 Grammen dieser Verbindung, im luftleeren Raume getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, liessen einen Rückstand von Gold und Zinnoxyd, welcher 1,154 Grammen wog. Dieser Rückstand, mit Königswasser behandelt, gab eine Goldlösung, welche, wie gewöhnlich mit schwefelsaurem Eisen präcipitirt, 0,54 Grammen metallisches Gold lieferte.

Indem man das erhaltene Gold als Goldprotoxyd berechnet und das Zinnoxyd aus der Differenz bestimmt, findet man, dass 1,263 Grammen Purpur enthalten:

Goldprotoxyd	0,561	oder	44,41
Zinnsäure	0,614	-	48,61
Wasser	0,088	-	6,98
	1,263		100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$3\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O + 4\,H\,O.$$

In der That hat man:

			Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Goldprotoxyd	=	2586	44,30	44,41
3 Aeq. Zinnsäure	=	2805	48,02	48,61
4 Aeq. Wasser	=	450	7,68	6,98
		5841	100,00	100,00.

Die Analyse von Cassius's Purpur, welcher sich bei directer Vereinigung von Goldprotoxyd und Zinnsäure, in Kalilauge gelöst, bildet, zeigte für diese Verbindung dieselbe atomistische Zusammensetzung.

*) Man weiss seit langer Zeit, dass Cassius's Purpur, in einer Glasröhre geglüht, keinen Sauerstoff entwickelt. Diess kommt wahrscheinlich daher, weil der Sauerstoff des Zinns das Glas eher zur Schmelzung bringt, als es die zu seiner Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht; diess scheint dadurch bestätigt zu werden, dass der so behandelte Purpur seine ziemlich constante Farbe behält, während er, in einem Platintiegel stark geglüht, die ocherartige oder röthliche Färbung des reducirten Goldes zeigt. Mir hat es geschienen, als ob der bei dem eben erwähnten Versuche erhaltene Purpur beim Glühen in einer Glasröhre wirklich Gas entwickele; aber ich habe nicht mit hinreichend grosser Menge dieses Körpers operirt, um sicher zu sein, ob diess *wirklich* Sauerstoff sei oder nicht.

Auch bei der Bestimmung der Quantität des in einem bestimmten Gewicht dieses geglühten Oxyds enthaltenen Goldes und Zinnoxyds fand ich, dass es 46,8 Goldoxyd und 53,2 Zinnoxyd enthielt, Zahlen, welche der Formel:

$$3\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O$$

ziemlich nahe kommen, indem dieselbe 47,9 Goldoxyd und 52,1 Zinnsäure verlangt. Die Bestimmung der Wassermenge wurde vernachlässigt.

Genau zu der oben gefundenen Formel:

$$3\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O + 4\,HO$$

gelangte ich, als ich den Purpur von Cassius analysirte, welcher sich bei einer sehr interessanten, zuerst von B. Pelletier angegebenen Reaction bildet. Sie besteht einfach darin, dass man metallisches Zinn in eine Lösung von Goldchlorid stellt; der Purpur schlägt sich nach einiger Zeit nieder. Ich werde dann auf diese Reaction zurückkommen, wenn ich von der Bereitung des Purpurs sprechen werde.

Die Analyse dieses mit vieler Sorgfalt dargestellten Körpers gab folgende Resultate:

2,160 Grammen dieser unter einer schwefelsäurehaltigen Glocke getrockneten Verbindung liess nach dem Glühen in einem Platintiegel einen Rückstand von metallischem Golde und Zinnoxyd, welcher 1,982 Grammen wog; das Gold, in Königswasser gelöst und durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagen, wog 0,93 Grammen. Man findet bei Berechnung dieser Werthe, dass 2,16 Grammen des analysirten Purpurs enthalten müssen:

Goldprotoxyd	0,967	oder	44,76
Zinnoxyd	1,052	-	48,70
Wasser	0,141	-	6,54
	2,160		100,00.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:

$$3\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O + 4\,HO.$$

Man hat in der That:			Ber.	Gef.
1 Aeq. Goldprotoxyd	=	2586	44,30	44,76
3 Aeq. Zinnoxyd	=	2805	48,02	48,70
4 Aeq. Wasser	=	450	7,68	6,54
		5841	100,00	100,00.

Es geht demnach aus den vorhergehenden Analysen hervor, dass Cassius's Purpur, welcher den Chemikern so viele untereinander abweichende Resultate geliefert hat, eine vollkommen bestimmte Verbindung ist. Die Verschiedenheit ihrer Analysen liegt an zwei Ursachen: erstens weil die befolgten Darstellungsweisen nothwendig, wie ich bald zeigen werde, Producte liefern mussten, welche ein ungemein verschiedenes Verhältniss zwischen dem Zinnoxyd und dem Goldoxyd zeigen müssen. Zweitens weil die zuerst entstehende Verbindung, welche den Purpur von Cassius darstellt, während der Bereitung sich mit einer verschiedenen Quantität Zinnoxyd vereinigen kann. In der That, wenn man mittelst Kali das überschüssige Zinnoxyd entfernt, so kommt die ursprüngliche Verbindung zum Vorschein; und auf der andern Seite, wenn man, statt den Purpur durch Mischung der Lösungen von Gold und eines Zinnsalzes darzustellen, diesen Körper mit metallischem Zinn bereitet, mit Hülfe einer sichern Reaction, welche in die Flüssigkeit nur so viel Metall bringt, als zur vollständigen Reaction nöthig ist, so findet man dann für den Purpur die ganz genau bestimmte Zusammensetzung, welche wir ihm gegeben und durch die Formel:

$$3\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O + 4\,HO$$

dargestellt haben.

Diese Formel, welche 3 Aequivalente Säure auf 1 Aequivalent Basis enthält, scheint auf den ersten Anblick wenig statthaft. Man wird indess bald erkennen, dass sie nichts Ungewöhnliches hat, wenn man sich erinnert, dass Frémy in seinen Untersuchungen über die metallischen Säuren gezeigt hat, dass das Zinnoxyd in die neutralen Salze zu 3 Aequivalenten eingeht, so dass ein neutrales zinnsaures Salz keineswegs ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Sn\,O_2,\,MO,$$

sondern durch

$$3\,(Sn\,O_2)\,MO.$$

Wenn man daher von diesem Gesichtspuncte ausgeht, so sieht man, dass Cassius's Purpur einfach neutrales zinnsaures Goldprotoxyd ist.

Die für Cassius's Purpur angenommene Formel wird bestätigt durch die Existenz einer entsprechenden Verbindung, welche gerade *zweimal mehr* Zinnoxyd enthält als das so eben

untersuchte neutrale zinnsaure Salz; dieses wäre demnach das doppelt-zinnsaure Salz des Goldprotoxyds.

Berzelius, welcher sorgfältig Cassius's Purpur, den er aus der Lösung des Zinns in Königswasser dargestellt hatte, analysirt hat, fand in dieser Verbindung auf 92,35 des geglühten Purpurs 28,35 metallisches Gold und 64 Zinnoxyd; Buisson hat dieser sehr nahe Zahlenwerthe erhalten. Wenn man nun diese Resultate unter Annahme des Goldprotoxyds in dieser Verbindung berechnet, so sieht man, wenn man dem metallischen Golde den beim Glühen verlorenen Sauerstoff zufügt, dass die 92,35 des entsprechenden Purpurs mit dem verlorenen Sauerstoffe zu 93,49 enthalten müssen:

Goldprotoxyd	29,49	oder	31,54
Zinnoxyd	64,00	-	68,46
	93,49		100,00.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:

$$6\,(Sn\,O_2)\,Au_2\,O.$$

Man hat in der That:

		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Goldprotoxyd	= 2586	31,55	31,54
6 Aeq. Zinnoxyd	= 5610	68,45	68,46
	8196	100,00	100,00.

Nicht ohne Vergnügen habe ich eine solche Bestätigung meiner eigenen Resultate in den von den meinigen abweichenden Untersuchungen, noch dazu eines so geschickten Chemikers wie Berzelius, gesehen.

Dennoch kann man, wie ich glaube, aus den vorausgehenden Thatsachen schliessen, dass Cassius's Purpur eine vollkommen bestimmte Verbindung des Goldprotoxyds und des Zinnoxyds ist, indem er ein neutrales zinnsaures Salz darstellt, aber auch doppelt-zinnsaures Goldprotoxyd sein kann*).

*) Man darf jedoch nicht glauben, dass die von den verschiedenen Chemikern angestellten Analysen des Purpurs sich auf so einfache Formeln zurückführen lassen. Man braucht nur, um sich vom Gegentheil zu überzeugen, im obigen Sinne die Resultate, welche wir darüber besitzen, zu berechnen. Bei Untersuchung des käuflichen Purpurs, oder dessen, wie ich ihn nach den verschiedenen Vorschriften der Chemiker dargestellt habe, erhielt ich die widersprechendsten Resultate, deren Auseinandersetzung man mir erlassen wird. Die Ursache dieser Verschiedenheiten ist oben hinreichend *dargethan worden.*

Die Betrachtung von Cassius's Purpur werde ich mit der Auseinandersetzung einer besonderen Darstellungsweise desselben beschliessen.

Die so mannigfachen und zahlreichen Darstellungsweisen dieses Körpers sind alle von ungemein unsicherem Erfolg, und sehr selten können die Fabricanten oder Künstler im voraus auf den glücklichen Erfolg dieser Operation rechnen. In den Anstalten, wo man diesen Körper oft darzustellen hat, für den fortwährenden Gebrauch in der Malerei, der Porcellan- und Glasmalerei, hat man nach langem Umhertappen ein genügendes Verfahren gefunden, dessen man sich später bedient, mit sorgfältigster Beobachtung geringer und einmal als nützlich erkannter Vorsichtsmaassregeln aller Art.

Das Misslingen, welches man so häufig bei der Bereitung von Cassius's Purpur erfährt, ist bei dem allgemein angenommenen Verfahren fast unvermeidlich, welches darin besteht, dass man eine Lösung von Chlorgold und eine Lösung von Zinn in Königswasser, oder auch eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zusammenbringt. Es giebt in der That bei Anwendung der Salzlösungen des Zinns zwei offenbare Ursachen der Veränderlichkeit des Products: man bringt in die Flüssigkeit freie Salzsäure oder Königswasser, welche Goldoxyd durch überschüssige Salzsäure zersetzen oder, wenn man Königswasser anwendet, einen Theil des Goldes auflösen. Denn fügt man wohl bereitetem Purpur einige Tropfen Salzsäure zu, so verändert sich die Farbe und ein Theil Gold schlägt sich nieder. Zweitens, und diess ist der Hauptfehler, denn seinetwegen kann man nicht in zwei verschiedenen Operationen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung erhalten, zeigt dem Operateur nichts den Punct an, wobei er mit dem Zusetzen von Zinnlösung einhalten soll, so dass Zinnoxyd oder Goldoxyd immer in verschiedenen Mengen zugesetzt werden; denn man ist durchaus nicht im Stande, zu erkennen, bei welcher Grenze die Lösungen in passendem Verhältnisse gemischt sind. Dazu muss man noch hinzufügen, dass es nicht leicht ist, in der Zinnlösung ein erforderliches Gemenge von Zinnoxyd und Zinnoxydul zu erhalten, welches genau die in diesem Falle erfolgende Reaction veranlassen könnte, die in der Formel:

$$2\,(SnO) + SnO_2 + Au_2O_3 = 3\,(SnO_2)\,Au_2O$$

sich zeigt.

Demnach glaube ich, dass diejenigen, welche sich mit der Darstellung von Cassius's Purpur beschäftigen, hier mit Vergnügen die Beschreibung einer Darstellungsweise dieses Körpers sehen werden, welche gleichzeitig von einer so grossen Einfachheit und Sicherheit ist, dass ich glaube, ohne Furcht behaupten zu können, dass ihr Gelingen in allen Fällen beinahe untrüglich ist und dass sie immer dasselbe Product liefert.

Diess Verfahren, wovon ich schon früher einige Worte gesagt habe, besteht einfach darin, dass man in eine Goldlösung metallisches Zinn stellt *). Man löst 20 Grammen Gold z. B. in 100 Grm. Königswasser, welches aus 4 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure dargestellt worden ist; man verdampft die Lösung des Goldes in Königswasser beinahe bis zur Trockne;

---

*) Die Reaction, welche zwischen Zinn und Chlorgold stattfindet, ist wahrscheinlich folgende. Das Zinn scheidet anfangs einen Theil Gold aus und giebt ein Gemenge von Zinnoxyd und Zinnoxydul:

$$Au_2O_3 + 2\,Sn = SnO_2 + SnO + Au_2.$$

Dieses Gemenge von Zinn und Zinnoxydul giebt, indem es darauf auf den Rest des nicht zersetzten Chlorgoldes reagirt, wie gewöhnlich, Cassius's Purpur.

Ich habe keine directen Versuche gemacht, um zu prüfen, ob die Reaction wirklich so stattfindet; indess erklärt diess wenigstens die von mir beobachteten Thatsachen, nämlich:

1) dass das Zinn nach der Reaction mit metallischem Golde gemengt bleibt;
2) dass die filtrirte Flüssigkeit Zinnchlorid enthält;
3) dass die Reaction eben so unter Abschluss, als unter Zutritt der Luft stattzufinden scheint.

Die Einwirkung des Zinns auf die Goldlösung ist von B. Pelletier angezeigt worden; jedoch war sie, wie ich glaube, schon früher gekannt; indess ist sie heut zu Tage beinahe vergessen. Einige ältere Chemiker haben das Product dieser Einwirkung unter dem Namen von *Goldoxyd durch Zinn (d'oxyde d'or par l'étain)* beschrieben. Ich selbst vermuthete, bevor ich diesen Körper untersucht hatte, das Goldprotoxyd zu finden, dessen Farbe es vollkommen zeigt, und ich war erstaunt, durch die Analyse seine Identität mit Cassius's Purpur zu constatiren.

Ich füge noch hinzu, dass die Einwirkung des Zinns auf die Goldlösung das empfindlichste Reagens zur Erkennung der kleinsten Mengen Gold bietet. Eine Lösung dieses Metalles, so sehr verdünnt, dass schwefelsaures Eisen seine Gegenwart nicht nachweist, giebt mit einer Zinnplatte unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eine rothe Färbung und erzeugt nach einigen Stunden einen Niederschlag von Cassius's Purpur.

Indessen ist das schwefelsaure Eisen ein sehr empfindliches Reagens und jedenfalls der schwefligen Säure und der Oxalsäure, welche schwer zu handhaben sind, vorzuziehen. Das schwefelsaure Zink trübt ebenfalls die Chlorgoldlösung, aber ziemlich langsam unter Goldabsatz.

dieses Eindampfen ist unumgänglich nothwendig, um sich vor der Einwirkung der Säuren zu sichern. Das Chlorgold wird wieder in Wasser gelöst und filtrirt; die Flüssigkeit verdünnt man bis zu $\frac{3}{4}$ Litre; dann trägt man einige Körnchen Zinn in die Flüssigkeit ein, welche sich bald trübt und in einigen Minuten bräunlich wird; ihre Farbe verdunkelt sich nach und nach, und nach einer Viertelstunde hat sie eine prächtige Purpurfarbe angenommen; der Niederschlag setzt sich ab und man braucht ihn nur auf dem Filter zu sammeln.

Wenn man jedoch mit grossen Mengen arbeitet, so geschieht es bisweilen, dass sich der Niederschlag nicht abscheidet, sondern in der Flüssigkeit, welche er dunkel purpurn färbt, zurückbleibt und die dem Purpur und Goldprotoxyd eigenthümliche Lösung erzeugt; in diesen Fällen braucht man nur die Flüssigkeit mässig zu erwärmen und ein wenig Kochsalz zuzusetzen, und der Körper scheidet sich sogleich ab.

Wenn man den suspendirten Purpur decantirt, um ihn von dem überschüssigen metallischen Zinne zu sondern, so muss man sich hüten, einige Zinntheilchen mitzunehmen, welche sich unter der Form eines schwarzen Pulvers auf dem Boden des Gefässes finden; es ist gut, die Flüssigkeit einige Zeit sich setzen zu lassen und dann zu decantiren und drei- bis viermal dieses Verfahren zu wiederholen.

Man erhält so weniger Purpur als bei den gewöhnlichen Darstellungsweisen, was natürlich ist, da die Verbindung, welche sich bildet, weniger Zinnoxyd enthält und neutrales zinnsaures Goldprotoxyd darstellt; dazu hält noch das auf dem Boden des Gefässes gebliebene Zinn Gold zurück; auch braucht man diess nicht wegzuwerfen, sondern kann es für spätere Operationen aufbewahren.

Ich beschliesse diese Abhandlung mit den Resultaten einiger Versuche, welche zum Zweck hatten:

1) einige neue Thatsachen über das Goldtritoxyd (Goldsäure) aufzustellen;
2) zu beweisen, dass das von Berzelius angenommene Goldbioxyd nicht wirklich existiren kann;
3) eine eigenthümliche theoretische Ansicht über die Constitution des Knallgoldes oder vielmehr der verschiedenen Arten des Knallgoldes aufzustellen.

Tritoxyd des Goldes.

Da die Goldsäure durch die schöne Arbeit von Pelletier bei weitem am meisten von den Oxyden des Goldes gekannt ist, so können die Thatsachen, welche ich über diese Verbindung bekannt mache, nur ein untergeordnetes Interesse haben.

Ich gebe zuerst die Beschreibung einer neuen Darstellungsweise dieses Oxyds, welche mir mit der grössten Leichtigkeit der Ausführung eine grosse Genauigkeit zu vereinigen scheint.

Man stellt das Goldtritoxyd in den Laboratorien auf zweierlei Weise dar: durch Behandlung des Goldchlorids bei der Siedehitze mit doppelt-kohlensaurem Kali, bis das Aufbrausen aufhört, oder durch Präcipitation mit Magnesia, wie Pelletier vorschreibt.

Das erste Verfahren giebt nur eine unbedeutende Menge Goldoxyd, denn das überschüssige Kali löst eben bei der Siedehitze das präcipitirte Goldoxyd auf und bildet Kalium-Goldchlorid und goldsaures Kali. Das zweite Verfahren gelingt viel besser, obgleich es längere Zeit erfordert und eine ziemlich grosse Quantität Gold als Magnesium-Goldchlorid verloren gehen lässt. Ich habe es immer vorgezogen, wenn ich Goldoxyd mittelst eines unlöslichen goldsauren Salzes darstellen wollte, kochendes Goldchlorid mit Baryumchlorid zu behandeln. Die Anwendung eines neutralen Salzes bietet hier in mehr als einer Hinsicht Vortheile dar; aber das Verfahren, womit ich mich beschäftigt habe, hat vor diesen Darstellungsweisen leicht begreifliche Vorzüge.

Es besteht darin, dass man die Goldlösung mit kohlensaurem Natron niederschlägt und darauf die geringe Quantität Gold, welche in der Flüssigkeit bleibt, in goldsaures Natron umwandelt, welches man mit Schwefelsäure zersetzt, so dass die Goldsäure frei wird.

Folgendes sind einige für die Ausführung dieses Verfahrens unumgänglich nothwendige nähere Details:

Man dampft die gewöhnliche Goldlösung ziemlich bis zur Trockne ein und entfernt durch einige Tropfen Königswasser den leichten Niederschlag von Goldchlorür, welcher immer bei der Einwirkung der Wärme zurückbleibt. Man löst dieses Chlorid in Wasser, und die daraus entstehende braune Lösung wird vollkommen gesättigt durch gelöstes oder festes kohlensaures Natron, welches, um die Bildung von Natrium-Goldchlorid zu vermeiden,

so viel als möglich von Chlorid frei sein muss. Die Flüssigkeit wird zum Sieden gebracht und immer vollkommen neutral erhalten. Man lässt eine halbe Stunde kochen oder vielmehr so lange, als sich bei der Einwirkung der Wärme kein Niederschlag mehr bildet.

Bei dieser Behandlung wird der grösste Theil des angewandten Goldes als blass-braunes Oxyd niedergeschlagen. Arbeitet man mit 30 Grammen Gold, so enthält die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit nicht mehr als 4 Grammen metallischen Goldes. Um den Rest dieses Metalles als Oxyd zu erhalten, sättigt man die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, welches in der Wärme die Umwandlung des in der Lösung enthaltenen Natrium-Goldchlorids in goldsaures Natron unter Entwickelung von Kohlensäure veranlasst. Die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Färbung an, welche die Bildung von goldsaurem Salze andeutet.

Dann braucht man nur die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, um die Goldsäure niederzuschlagen. Für die Präcipitation ist es nothwendig, die Flüssigkeit zu erwärmen, denn alle Reactionen des Goldes gehen im Allgemeinen nur bei erhöhter Temperatur gut von Statten.

Man muss sorgfältig einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeiden, denn man begreift wohl, dass die Gegenwart von freier Schwefelsäure die Entstehung von Salzsäure veranlasst, welche das präcipitirte Oxyd auflösen würde. Man muss sogar die Flüssigkeit etwas alkalisch erhalten.

Obgleich die im letzten Falle präcipitirte Goldsäure eine gelbliche Farbe hat, welche von ihrer Darstellungsweise und ihrem Wassergehalt abhängt, so ist sie doch dieselbe Verbindung wie die vorige und man bringt sie beide auf dasselbe Filter. Die filtrirte Flüssigkeit muss beinahe vollkommen farblos durchgehen, was bei diesem Verfahren anzeigt, dass beinahe alles angewandte Gold sich in dem Oxyde befindet.

Das so erhaltene Goldtritoxyd löst sich nun sehr schwer im Kali. Die Analyse hinterlässt indess keinen Zweifel über seine vollkommene Reinheit. Aber damit sich die Goldsäure leicht in den Alkalien löse, muss sie in Folge der Zersetzung des goldsauren Salzes in gallertartigem Zustande erhalten worden sein.

Ich habe nun noch im Folgenden eine kleine Zahl von einzelnen Thatsachen der *Geschichte* der Goldsäure hinzuzufügen.

Bei Bestimmung der in der Goldsäure enthaltenen Wassermenge fand ich, dass sich dieselbe immer in äquivalentem Verhältnisse darin vorfindet. So enthält das mittelst goldsaurer Magnesia dargestellte Goldtritoxyd nach dem Trocknen im luftleeren Raume oder an der freien Luft 29 Proc. oder 10 Aequivalente Wasser. Eben so verhält es sich mit dem Goldtritoxyd, das man durch Präcipitation des goldsauren Kali's mittelst Salpetersäure erhalten hat.

Das durch kohlensaures Natron erhaltene Goldtritoxyd enthält nur 24 Proc. oder 8 Aeq. Wasser.

Wenn man auf dem Sandbade diesen Oxyden den Wassergehalt entziehen will, so geben sie denselben nur unter theilweiser Zersetzung ab; auch wenn man die Goldsäure vollkommen frei von reducirtem Golde erhalten will, so muss man sie im luftleeren Raume oder an der freien Luft trocknen.

Die Temperatur, bei welcher sich das Goldoxyd vollständig zersetzt, ist, glaube ich, noch nicht vollkommen bestimmt worden; ich fand sie constant zu 245°.

Der Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Goldtritoxyd; aber bei nur geringer Temperaturerhöhung zersetzt er dasselbe augenblicklich. Wenn man einen Strom über Chlorcalcium getrockneten Gases über Goldsäure leitet, welche in einer kleinen Glasröhre sich befindet, und man ganz gelind einen Theil des Oxyds erhitzt, so brennt diess augenblicklich mit Lebhaftigkeit und man sieht eine schöne, anfangs grüne, dann rothe Flamme sich über die ganze Schicht des Oxyds ausbreiten. Das Gold bleibt mit seinem eigenthümlichen Glanze zurück.

Mässig erhitztes Jod giebt bei Gegenwart von Wasser mit Goldsäure eine milchartige Flüssigkeit, welche bald ein hellgelbes Pulver abscheidet. Wenn man das Gemisch kochen liesse, so würde sich die Jodverbindung unter Abscheidung von Gold zersetzen. Obgleich ich nie dieses Product analysirt habe, so ist es doch wahrscheinlich, dass sich unter diesen Umständen das Goldjodid bildet, welches man noch nicht isolirt dargestellt hat.

Alkohol ist in der Kälte ohne Einwirkung auf die durch Sättigung von goldsaurem Kali erhaltene Goldsäure, nicht so jedoch bei einer erhöhten Temperatur; er reducirt sie augenblicklich zu metallischem Golde.

Ich habe schon die Schwierigkeiten angeführt, welche man beim Verdampfen der Lösung des goldsauren Kali's, ohne dass es Goldprotoxyd zurücklässt, erfährt. Das einzige Mittel, welches mir zur Erlangung der von Goldprotoxyd freien Goldsäure glückte, bestand darin, dass ich die Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess und nur mit geringen Mengen der Flüssigkeit arbeitete. Dieses Salz ist gelb-grünlich, sehr löslich in Wasser und löst sich eben so in Alkohol. Diese alkoholische Lösung verändert sich, sich selbst überlassen, nicht merklich; aber wenn sie nur bis auf 50° erhitzt wird, so sieht man sogleich das metallische Gold sich mit seiner braunen Farbe niederschlagen.

Ich will noch ein Wort erwähnen über die Farbenverschiedenheiten, welche die Goldsäure je nach ihrem verschiedenen Wassergehalt darbietet. Ist sie aus goldsaurer Baryt- oder Talkerde, oder auch mit kohlensaurem Natron dargestellt, so ist sie ocherbraun; in der Kälte aus dem Goldchlorid mittelst Kali nicht im Ueberschuss niedergeschlagen, ist sie zeisiggelb; aus goldsaurem Kali durch eine schwache Säure, wie Kohlensäure, sehr verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure präcipitirt, ist sie auch zeisiggelb. Wenn die Säure concentrirt ist, so ist die Farbe olivengelb und bisweilen so dunkelgrün, dass sie schwarz erscheint. Salpeter- oder Schwefelsäure in der gewöhnlichen Concentration scheiden sie aus dieser Lösung des goldsauren Kali's mit einer dunkelgelben Farbe ab.

Diese Farbenverschiedenheit verdankt sie dem verschiedenen Wassergehalt, denn sie sind chemisch alle identisch und enthalten 10 Proc. Sauerstoff, wie ich mich mehrmals überzeugt habe; denn ihre Farbenverschiedenheit brachte mich immer auf die Vermuthung, dass in ihnen ein besonderes und vom Tritoxyd verschiedenes Goldoxyd enthalten sei.

Intermediäres Goldoxyd.

Guyton, Oberkampf, Berzelius und einige andere Chemiker haben ein Goldoxyd von Purpurfarbe angenommen, welches nach Berzelius die Verbindung Au_2O_3, nämlich das Goldbioxyd, darstellen soll. Der letztere Chemiker sagt in dieser Beziehung in seinem Lehrbuche der Chemie:

„Ich werde noch einige Worte über die wahrscheinliche Existenz eines purpurrothen intermediären Goldoxyds sagen,

welches sich bei der Bereitung von Cassius's Purpur bildet, wie wenn man Goldsalze mit animalischen oder vegetabilischen Stoffen behandelt. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier filtrirt wird. Dieses wird davon hell purpurroth, und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen, der Niederschlag scheint das purpurfarbige Oxyd zu enthalten und kann von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. Oberkampf fand, dass, wenn man durch eine Auflösung von Goldchlorid lange Wasserstoffgas leitet, sich die Farbe derselben von Gelb zu schön Purpurroth, ohne Niederschlag, verändert. Wird die rothe Auflösung erhitzt, so setzt sich metallisches Gold daraus ab und sie wird gelb.... Wäre es nicht möglich, dass dieses Oxyd eine niedrigere Oxydationsstufe als die Goldsäure bilde und dass es zwischen dem Goldoxyd und der Goldsäure stehe?"

Ich habe die Versuche von Berzelius, Oberkampf und Guyton wiederholt und mich überzeugt, dass unter allen für die Existenz dieses Goldbioxyds angeführten Umständen sich wirklich nur metallisches Gold bildet.

So erhält man, wenn man dem Goldchlorid einen Aufguss verschiedener Thier- oder Pflanzenstoffe zusetzt, nach einigen Stunden oder auch durch Einwirkung der Wärme sogleich eine Färbung, welche bisweilen ausgezeichnet purpurroth ist. Die Flüssigkeit schlägt sich nicht auf gewöhnliche Weise nieder und geht wie gewöhnlich durch's Filter, sondern der Niederschlag bildet sich unmittelbar beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Hinzufügung eines löslichen Salzes. Ausserdem wird in Chlorgold getauchtes und dem Sonnenlichte ausgesetztes Papier gleichmässig purpurfarben, und eine mässige Wärme erzeugt ziemlich dieselbe Wirkung; endlich bringt die Lösung des goldsauren Kali's eben so auch beim Erwärmen einen purpurrothen Absatz auf dem Papier hervor.

Ich habe sorgfältig diese purpurfarbenen Niederschläge untersucht, welche durch eine grosse Zahl organischer, vegetabilischer oder animalischer Stoffe, als Aufguss von Cochenille, Drachenblut, Cichorie, Dulcamara, der Blätter von *Rumex patientia*, der China u. s. w. erhalten werden; sie geben alle schön purpurrothe Niederschläge, oft aber schlagen sie auch Gold mit seinem metallischem Glanze oder seiner Ocherfarbe nieder.

Alle diese Niederschläge schienen mir aus metallischem Golde und einem organischen Stoffe zu bestehen, welchem es die Purpurfarbe ertheilt.

In der That nimmt Salzsäure keine Spur von metallischem Golde daraus auf, was geschehen müsste, wenn sie irgend ein Goldoxyd enthielten, ähnlich wie sich Goldprotoxyd selbst gegen Salzsäure verhält. Wenn man sie in einer Glasröhre glüht, so erhält man kein Sauerstoffgas, sondern ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure, welche aus der Zersetzung des organischen Stoffes, welcher darin enthalten ist, entsteht. Wenn man sie zur Auflösung des organischen Stoffes mit Kali kochen lässt, so bleibt dessenungeachtet Salzsäure ohne Einwirkung darauf. Zerstört man den organischen Stoff durch Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrigsaures Gas und der purpurrothe Rückstand giebt beim Glühen keinen Sauerstoff aus.

Ich habe übrigens die von Oberkampf angestellten Versuche wiederholt, ohne zu den von ihm erhaltenen Resultaten gelangen zu können. Wasserstoff zersetzt das Chlorgold, indem er das Metall mit seiner braunen Farbe rein ausscheidet *). Phosphorwasserstoff hat dieselbe Wirkung, nur schneller. Brachte ich in Phosphorwasserstoffgas durch goldsaures Kali oder Chlorgold purpurroth gefärbtes Papier, so konnte ich niemals eine Vergoldung sehen, und ich kann die Thatsache von Berzelius nur dadurch erklären, dass ich annehme, das Papier habe bei diesem Versuche nicht zersetztes Chlorgold enthalten, welches den

*) Ich bezweifle nicht diesen von Berzelius angeführten Versuch Oberkampf's; ich sage nur, dass ich nicht so glücklich gewesen bin, dieselben Resultate zu erhalten. Ich begreife übrigens sehr wohl, dass der Versuch so ist, wie er sagt. Die Purpurfärbung der Flüssigkeit entstand durch sehr vertheilten Goldpurpur, welcher oft in den Flüssigkeiten suspendirt bleibt, so dass er durch's Filter geht. Eine Thatsache dieser Art beobachtet man bei vegetabilischen Aufgüssen, welche sich unter dem Einflusse von Chlorgold, ohne einen Niederschlag zu geben, purpurroth färben.

Phosphorwasserstoff reducirte und so dem Golde den Metallglanz gab, welchen er ihm bei derartigen Reductionen ertheilt.

Eben so habe ich den sehr bekannten Versuch von Guyton über die purpurrothe Färbung des Goldes wiederholt, wenn man einen elektrischen Schlag durchgehen lässt. Die Purpurflecke, welche man auf diese Weise erhält, geben mit Salzsäure keine Spur von Gold. Wie man übrigens seit langer Zeit darauf aufmerksam gemacht hat, ist es nicht statthaft, die Oxydation des Goldes bei der Temperatur, wo die Oxyde dieses Metalles unmittelbar reducirt werden, anzunehmen.

Demnach, glaube ich, muss man aus den vorhergehenden Thatsachen schliessen, dass die Annahme des Goldbioxyds keineswegs begründet ist, und dass wenigstens in dem zu seiner Begründung angeführten Falle wahrscheinlich metallisches Gold von der purpurrothen Farbe entstanden ist. In der That muss man wissen, um einer seit langer Zeit über diesen Gegenstand bestehenden Verwirrung ein Ziel zu setzen, dass das Gold oft diese purpurrothe Färbung annimmt. So wenn man auf dem Filter Knallgold detoniren lässt, bleibt das Papier purpurroth gefleckt zurück. Man weiss, dass Glas durch Chlorgold oder Blattgold, welches man in Fluss gebracht, purpurroth gefärbt wird.

Das Gold, welches übrigens in Flüssigkeiten so viele Farbenverschiedenheiten zeigt, giebt also oft die purpurrothe Färbung, und mir schien es, als ob es dann diese Farbe annehme, wenn es den äussersten Grad der Vertheilung erreicht.

Knallgold.

Es bestehen über die Zusammensetzung des Knallgoldes zwei verschiedene Theorien. Proust, Berthollet und einige andere Chemiker haben es als eine reine und einfach aus Goldoxyd und Ammoniak bestehende Verbindung angesehen. Dumas hat in einer 1830 veröffentlichten Arbeit die Ansicht aufgestellt, dass das Knallgold aus der Verbindung von 1 Aeq. Goldstickstoff mit 2 Aeq. Ammoniak hervorgehe, wobei der Goldstickstoff dem Ammoniak gegenüber die Rolle einer Säure spiele.

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaften schien mir die ältere Ansicht von Proust und Berthollet noch am besten mit den Thatsachen übereinzustimmen.

Man hat gesehen, dass das Goldprotoxyd, so wie die Goldsäure, eine explodirende Verbindung bildet. Demnach müsste man nach Dumas eine neue entsprechende Stickstoffverbindung des Goldes annehmen. Nun aber hat bis jetzt keine Verbindung des Goldes mit Stickstoff wirklich dargestellt werden können.

Ausserdem zeigen die gegenwärtig bekannten explodirenden Verbindungen vollkommen die Farbe des Goldoxyds, welches sie erzeugt hat. Das Knallgold des Goldprotoxyds ist violett, wie dieses Oxyd. Das Knallgold, welches man durch Zusammenbringen von Ammoniak mit Goldtritoxyd, das aus goldsaurem Kali mittelst Salpetersäure niedergeschlagen worden ist, erhalten hat, ist von Olivenfarbe, wie dieses Oxyd. Endlich ist das Knallgold, welches man durch Behandlung des Chlorgoldes mit Ammoniak erhalten, gelb, wie das in der Kälte durch Kali aus einer verdünnten Lösung des Goldchlorürs erhaltene Hydrat des Goldtritoxyds, oder wie dasselbe Oxyd, das durch eine schwache Säure aus goldsaurem Kali präcipitirt worden ist. Die gleiche Färbung der Goldoxyde und der entsprechenden explodirenden Verbindungen führt zu der Annahme, dass in diese Verbindungen das Goldoxyd ohne Veränderung seiner Natur eingeht und dass diess einfache Ammoniaksalze sind, da diese Oxyde beide, wie man gesehen hat, die Rolle der Säure spielen können.

Endlich, und darauf stütze ich mich hauptsächlich, stimmen die von Dumas angestellten Analysen des aus Goldsäure dargestellten Knallgoldes vollkommen mit dieser Anschauungsweise überein.

Dumas fand für die Zusammensetzung des mittelst Goldsäure dargestellten Knallgoldes die Formel:

$$(Au_2 N) + NH_3 + H_3 O_3;$$

es ist klar, dass man viel einfacher sie so annehmen kann:

$$Au_2 O_3 + 2 (NH_3),$$

nämlich als basisches goldsaures Ammoniak.

Ueberdiess erhielt Dumas bei seinen Analysen des aus Chlorgold und Ammoniak dargestellten Knallgoldes:

Gold	74	Proc.
Stickstoff	9,5	-

Nun aber entsprechen die Zahlen der Formel:

$$Au_2O_3 + 2(NH_3) + HO,$$

welche das Hydrat der vorigen Verbindung darstellt und giebt:

Gold	74 Proc.
Stickstoff	10 -

Man kann übrigens nicht leicht zweifeln, dass dieser Körper Wasser enthalte.

Wenn man diesen Betrachtungen noch hinzufügt, dass die Theorie Dumas's zu einer Zeit aufgestellt wurde, wo die elektrochemischen Ansichten in ihrer grössten Geltung waren, und dass unter diesen Umständen dieser Chemiker überhaupt durch die Analogie der Zusammensetzung geleitet wurde, welche man damals dem Ammonium-Amalgam zuerkannte (betrachtet als eine Verbindung von Stickstoffkalium und Ammoniak); wenn man endlich bemerkt, dass bei dieser Betrachtungsweise die Analyse eine hinreichende Uebereinstimmung darbietet: so wird man wahrscheinlich geneigt sein, zu glauben, dass die ältere Ansicht von Proust und Berthollet noch die wahrscheinlichste ist.

Ich bin indess weit entfernt, zu glauben, dass damit die Frage darüber erledigt sei. In der That wird man immer, wo es sich um die wirkliche Natur eines Körpers handelt, welcher unter seinen constituirenden Theilen Ammoniak enthält, nicht vorsichtig und aufmerksam genug sein können. Einige Chemiker werden versucht sein, in diesen verschiedenen Arten des Knallgoldes Amidverbindungen zu sehen; andere können sie als Körper betrachten, welche durch Substitution des Wasserstoffes des Ammoniaks durch Goldoxyd entstanden sind; aber ich meine, dass man sich noch nicht zu sehr mit solchen Fragen abzugeben brauche, da sie sich nebst vielen andern natürlich lösen werden, wenn wir sichrere Ansichten über die wirkliche Constitution der Ammoniakverbindungen besitzen werden.

VIII.

Ueber die Metallsäuren.

Von

Edm. Frémy.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Nov.* 1844. *p.* 361.)

Obgleich gewisse Metalloxyde in den Salzverbindungen sich als starke Basen verhalten und die stärksten Säuren neutralisiren können, so wissen doch alle Chemiker, dass einige Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, welchen man den Namen *Metallsäuren* gegeben hat, sich mit Basen vereinigen und wirkliche Salze mit diesen bilden.

Die Geschichte der basischen Metalloxyde bildet sicherlich einen der vorgeschrittensten Theile der Mineralchemie, während man zugeben muss, dass die der Metallsäuren nicht auf demselben hohen Grade von Ausbildung steht.

Ich glaubte, dass es interessant sein würde, die Metallsäuren einer allgemeinen Untersuchung zu unterwerfen, und zu diesem Ende wurden diese Untersuchungen unternommen.

Ich habe in mehreren Abhandlungen, welche in den *Comptes rendues* der Academie der Wissenschaften aufgeführt sind, die hauptsächlichsten Resultate meiner Untersuchung über die Metallsäuren angezeigt; in dieser Abhandlung will ich die Details meiner Versuche mittheilen.

Mehrere Metalle können, wie ich nachgewiesen habe, Metallsäuren bilden, die bis jetzt der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen sind, und gewisse Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, welche man bisher für indifferente Oxyde angesehen hat, sind wirkliche Metallsäuren.

Ich werde nach und nach alle Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff prüfen, welche die Rolle von Metallsäuren spielen können.

Man weiss, dass sich Baryt, Strontian und Kalk in keinem Falle als Metallsäuren verhalten; im Gegentheil, ihre höheren Oxyde können sich mit Basen verbinden. Ich habe in der That gefunden, dass sich Baryumsuperoxyd mit gewissen Oxyden, als denen des Bleies und Eisens, unter Einfluss einer Temperatur von 250 bis 300 *Grad verbindet;* die Verbindung von Eisenoxyd und

Baryumsuperoxyd ist schwarz und unlöslich in Wasser. Bei der Darstellung dieser Verbindungen bin ich jedoch auf Schwierigkeiten gestossen, die mir für jetzt nicht erlauben, meine Resultate zu veröffentlichen.

Thonerde.

Die Thonerde verbindet sich bekanntlich leicht mit den Alkalien; diese Salze führen den Namen *thonsaure Salze* (*Aluminate*).

Die Natur bietet uns einige Verbindungen dar, in welchen die Thonerde mit Magnesia, Zinkoxyd, Bleioxyd (Spinell, Gahnit, Bleigummi) verbunden ist. Die Thonerde kann also zu gleicher Zeit die Rolle einer Basis und einer Säure spielen.

Die Salze der Thonerde sind von vielen Chemikern untersucht worden; aber die Aluminate sind bis jetzt nur unvollständig studirt. Ich wollte auf eine genaue Art die Sättigungscapacität der *Thonsäure* bestimmen, indem ich ein neutrales krystallisirtes thonsaures Salz analysirte.

Thonsaure Salze.

Thonsaures Kali. Dieses Salz erhält man entweder durch Auflösen von durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagener Thonerde in Kali, oder durch Schmelzen von wasserfreier Thonerde mit überschüssigem Kali in einem Silbertiegel. Wenn man in beiden Fällen die Lösung unter der Glocke einer Luftpumpe abdampft, und wenn die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt ist, so fallen harte und glänzende Krystalle von thonsaurem Kali aus der Flüssigkeit nieder. Dieses Salz enthält stets eine gewisse Menge alkalische Lösung; man kann es daher wieder auflösen und ein zweites Mal krystallisiren lassen.

Es ist weiss, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; es besitzt einen alkalischen Geschmack und alkalische Reaction; von einer gewissen Menge Wasser wird es zersetzt, fast reine Thonerde scheidet sich ab und ein sehr alkalisches Aluminat bleibt gelöst.

Seit den schönen Arbeiten von Chevreul über die Einwirkung von Lösungsmitteln auf Salze weiss man, dass, wenn die in ein Salz eingehende Säure unlöslich und die Base löslich ist, das *Salz oft in ein saures* Salz, welches niederfällt, und in ein alkali-

sches Salz, welches gelöst bleibt, durch das Lösungsmittel zersetzt wird; diess ist hier eine ähnliche Zersetzung, welche das thonsaure Kali durch das Wasser erleidet. Nachdem ich das thonsaure Kali im luftleeren Raume getrocknet hatte, unterwarf ich es der Analyse.

Diese Analyse stellte ich folgendermaassen an: Das thonsaure Kali wurde in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure sauer gemacht, die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen, die abfiltrirte Flüssigkeit hierauf mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure abgedampft und das schwefelsaure Kali, welches neutral und völlig löslich in Wasser war, gewogen.

Ich erhielt folgende Resultate:

Thonsaures Kali	0,640
Thonerde	0,360
Kali	0,240.

Wasserbestimmung.

Wasserhaltiges Salz	0,174
wasserfreies Salz	0,137
Wasser	0,037.

Diess giebt in Procenten:

Thonerde	40,6
Kali	37,5
Wasser	21,2
	99,3.

Nimmt man für die Zusammensetzung des thonsauren Kali's die Formel:

$$Al_2O_3, KO + 3HO$$

an, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung:

Thonerde	40,9
Kali	37,5
Wasser	21,6
	100,0.

Aus dieser Analyse sieht man, dass dieses Salz, welches als neutrales betrachtet werden muss, 1 Aequivalent Thonerde und 1 Aequivalent *Kali enthält*, und dass in den neutralen thon-

sauren Salzen das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base ist wie 3:1.

Will man dieses bestimmte, die angeführte Zusammensetzung zeigende thonsaure Kali darstellen, so muss man das Salz, welches man durch Krystallisation reinigen will, in wenig Wasser oder besser noch in einer schwach alkalischen Flüssigkeit auflösen, denn ohne diese Vorsicht ist das krystallisirte Salz theilweise zersetzt, enthält immer eine gewisse Menge saures thonsaures Salz, und der Analyse unterworfen, zeigt es mehr Thonerde, als die Theorie angiebt. Die bei der Entwässerung des thonsauren Kali's angewandte Wärme scheint es zum Theil zu zersetzen; denn nach dem Erhitzen und Wiederauflösen in Wasser findet man, dass ein Theil unlöslich geworden ist. Andere, durch Metallsäuren gebildete Salze erleiden durch die Wärme eine ähnliche Zersetzung. Ich werde im Laufe dieser Arbeit auf diese Frage zurückkommen.

Das thonsaure Natron bildet sich unter denselben Umständen wie das thonsaure Kali, aber es krystallisirt schwieriger.

Die anderen thonsauren Salze sind unlöslich, entstehen durch doppelte Zersetzung und bieten wenig Interesse dar.

Eisen.

Das Eisenoxydul ist in Ammoniak löslich und bildet damit eine noch nicht untersuchte Verbindung; dieses Oxyd kann sich jedoch nicht mit den fixen Alkalien verbinden.

Wenn man eine Eisenoxydullösung mit concentrirtem Kali niederschlägt und die Flüssigkeit zum Kochen bringt, so entwickelt sich eine beträchtliche Menge Wasserstoff; das Eisenoxydul wandelt sich dann in schwarzes Oxyd um. Seit Liebig's und Wöhler's Versuchen weiss man, mit welcher Leichtigkeit das Eisenoxydul Wasser zersetzt.

Das Eisenoxyd scheint sich nicht in bestimmtem Verhältniss mit den Alkalien zu verbinden. Behandelt man eine Eisenoxydlösung mit überschüssigem Kali, so hält das Eisenoxydhydrat stets eine gewisse Menge Kali zurück; die Menge des gebundenen Kali's ist sehr veränderlich und findet sich niemals in einem einfachen Verhältniss zu dem Eisenoxyd.

Obgleich sich jedoch diese beiden Oxyde nicht selbst mit den Alkalien verbinden, so habe ich doch gefunden, dass, wenn man *das Eisenoxyd höher* oxydirt, man es in einen neuen Körper um-

wandeln kann, der alle Eigenschaften einer Säure, die ich *Eisensäure* nenne, besitzt.

Also kann das Eisen, wie das Mangan, Chrom, Zinn und andere Metalle, zuerst kräftige Oxyde bilden und durch höhere Oxydation eine Metallsäure erzeugen.

Eisensäure.

Wenn die Eisensäure und die eisensauren Salze bis jetzt den Untersuchungen der Chemiker entgangen sind, so liegt diess wohl daran, dass diese Verbindungen sehr unbeständig sind und dass die Apparate, in welchen sie sich bilden, vor ihrer Erzeugung immer angegriffen oder zerstört wurden.

Die unläugbare Aehnlichkeit, welche zwischen gewissen Verbindungen des Mangans und des Eisens stattfinden, liessen mich glauben, dass eine höher oxydirte Verbindung von Eisen und Sauerstoff als die des Eisenoxyds bestehen möchte, die der Mangansäure entspräche; um die Eisensäure zu erhalten, habe ich dasselbe Verfahren angewandt, wie zur Darstellung der Mangansäure. Durch Rothglühen eines Gemisches von Kali und Eisenoxyd in einem Platintiegel erhielt ich unmittelbar eisensaures Kali.

Das Resultat dieses Versuches habe ich schon vor einigen Monaten der Academie mitgetheilt, und die Untersuchungen, welche ich seit jener Zeit über diesen Gegenstand unternommen habe, hatten zum Zweck, die verschiedenen Umstände, unter denen sich eisensaure Salze bilden können, zu bestimmen, ihre Eigenschaften zu untersuchen und die Zusammensetzung der Eisensäure zu finden.

Ich fand, dass man die eisensauren Salze auf nassem und trocknem Wege darstellen kann.

Ich werde zuerst von der Darstellung der eisensauren Salze auf trocknem Wege sprechen.

Darstellung der eisensauren Salze auf trocknem Wege.

Ich glaube, die einzelnen Umständen bei den verschiedenen Verfahren, die ich anwandte, angeben zu müssen, da diese Darstellung einige Schwierigkeiten darbietet.

Erstes Verfahren. Eisensaures Kali kann man erstlich durch langes Erhitzen *eines Gemenges* von Kali und Eisenoxyd, welches

in ein kleines Schiffchen von Eisen oder Platin gelegt wird, in einem Luft- oder besser Sauerstoffstrome erhalten. In diesem Falle muss man einen grossen Ueberschuss von Kali anwenden und zuletzt starkes Feuer geben. Ich fand stets, dass die Bildung von eisensaurem Kali von der von Kaliumsuperoxyd begleitet ist; ich habe mich überzeugt, dass durch die Zersetzung des Kaliumsuperoxyds in Gegenwart von Eisenoxyd die Bildung von eisensaurem Kali bewirkt wird; das eben beschriebene Verfahren kommt also darauf zurück, Kaliumsuperoxyd mit Eisenoxyd roth zu glühen.

Zweites Verfahren. Dieses Verfahren besteht darin, Kaliumsuperoxyd darzustellen, indem man Sauerstoff über geschmolzenes Kali streichen lässt, und hierauf in einem eisernen Tiegel ein Gemisch von Kaliumsuperoxyd und Eisenoxyd bis zum Rothglühen zu erhitzen.

Drittes Verfahren. Mit Leichtigkeit kann man eisensaures Kali erhalten, wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd, Salpeter und Kali in einem eisernen Tiegel glüht; man würde diese Operation in einem Platintiegel vornehmen können, aber der Tiegel würde unfehlbar angegriffen; bei diesem Versuche muss man den Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzen. Ich fand, dass bei dieser Darstellungsweise das eisensaure Kali stets mit Kaliumsuperoxyd gemengt ist.

Viertes Verfahren. Das Verfahren, welches ich jetzt beschreiben werde, liefert das eisensaure Kali in grosser Menge. Die vorher angeführten Methoden gelingen nicht immer, während man bei Befolgung der anzugebenden Vorsichtsmaassregeln beständig eisensaures Kali auf trocknem Wege erhält.

Alle Chemiker wissen, dass sich beim Glühen von Salpeter mit Eisen eine sehr lebhafte Verbrennung erzeugt, wobei die Substanz gewöhnlich aus dem Tiegel geworfen wird, und wenn die Operation in einem hessischen Tiegel ausgeführt wurde, so wird dieser durch das Kali angegriffen. Am Boden des Tiegels findet man ein Gemisch von Eisenoxyd, kieselsaurem Eisenoxyd, kieselsaurem Kali, von freiem Kali und oft Kaliumsuperoxyd. Es bildet sich kein eisensaures Kali, weil zuerst das Eisen immer im Ueberschuss vorhanden ist und das freigewordene Kali sich mit der Kieselsäure des Tiegels verbindet und kieselsaures Kali bildet. Ich glaubte jedoch, dass die Einwirkung von Salpeter auf

Eisen die Bildung von eisensaurem Kali bedingen könne; denn im Augenblicke der Verbrennung findet sich das Eisen, unter dem Einflusse einer höhern Temperatur, einer gleichzeitigen Einwirkung von Kali und von Sauerstoff im Entwickelungsmoment ausgesetzt. Um nun unter diesen Umständen eisensaures Kali zu erhalten, musste man ein Mittel finden, die Operation entweder in einem weder von Sauerstoff noch von Kali angreifbaren Gefäss auszuführen, oder sie unter solche Bedingungen bringen, dass die Natur des Tiegels die Bildung von eisensaurem Kali nicht verhindern kann. Ich wandte im Anfang goldene Gefässe an; aber im Augenblicke der Einwirkung des Salpeters auf das Eisen ist die Temperatur hoch genug, um das Gold zu schmelzen.

Ich habe daher nach mehrfachen Versuchen zu folgendem Verfahren, das mir immer gelang, meine Zuflucht genommen:

Ich brachte in glühende Kohlen einen hessischen Tiegel; in diesen Tiegel legte ich 5 Grammen reine Eisenfeilspäne; nachdem das Eisen rothglühte, warf ich 10 Grammen vorher geschmolzenen und wieder zerriebenen Salpeter in den Tiegel; die Einwirkung geschieht augenblicklich und ist sehr lebhaft; da ein Theil der Masse herausgeschleudert wird, so muss der Versuch mit Vorsicht angestellt werden; ich bedeckte hierauf den Tiegel mit seinem Deckel und liess ihn erkalten; ich erhielt so eine violettrothe Masse, die leicht vom Tiegel abgeht und grosse Mengen von eisensaurem Kali enthält.

Man sieht, dass bei diesem Versuche der Salpeter in Gegenwart von Eisen sich unter solchen Bedingungen zersetzt, dass das Kali nicht auf die Kieselsäure des Tiegels einwirken kann. In der That, das Eisen wurde vorher in den Tiegel gebracht und auf das rothglühende Metall der Salpeter geschüttet; es kommt daher das Kali mit diesem in Berührung. Ich fand, dass, wenn die Einwirkung nicht plötzlich ist, sich kein eisensaures Kali bildete. Lässt man zum Beispiel die Eisenfeilspäne zu lange Zeit im Tiegel, so oxydiren sie sich an der Oberfläche, und der Salpeter, da er nicht mit dem Eisen im metallischen Zustande zusammenkommt, entwickelt nicht mehr die Hitze, die der Bildung von eisensaurem Kali so günstig scheint.

Wenn man die angeführten Mengen von Salpeter und Eisen nimmt, so wird allerdings nur eine sehr kleine Menge von Eisen angegriffen; ich wollte oft die Menge des Salpeters vermehren,

aber dann erkaltete der Tiegel durch die zu grosse Quantität Salpeter und es bildete sich kein eisensaures Salz mehr; übrigens würde es gefährlich sein, geschmolzenen Salpeter auf rothglühendes Eisen zu giessen; man würde nicht Zeit haben, sich vor dem Spritzen des Salpeters zu schützen.

Man kann auch eisensaures Kali auf trocknem Wege erhalten, wenn man in einen rothglühenden Tiegel ein Gemenge von 10 Grammen Salpeter und 5 Grm. Eisen wirft; aber das eisensaure Kali ist dann nicht in Masse geschmolzen, wie das vorhergehende, sondern es ist mit Eisenoxyd und metallischem Eisen gemengt und bei seiner Vertheilung wird es leicht durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt.

Das eisensaure Kali, welches man durch Behandlung von Eisen mit Salpeter erhält, ist immer mit Kaliumsuperoxyd gemengt, welches sich beim Zusammenbringen der Masse mit Wasser sofort zersetzt.

Darstellung des eisensauren Kali's auf nassem Wege.

Seit Berthier's Arbeiten über die Oxydation der Metalloxyde weiss man, dass das Chlor unter Einfluss von Feuchtigkeit gewisse Oxyde leicht höher oxydiren kann; durch Anwendung von Berthier's Erfahrungen gelang es mir, eisensaure Salze auf nassem Wege darzustellen.

Lässt man einen Chlorstrom in eine concentrirte Lösung von Kali, welche Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, streichen, so bemerkt man, dass das Eisenoxyd aufgelöst wird und dass die Flüssigkeit bald eine purpurrothe Färbung annimmt; wenn das Kali in grossem Ueberschusse vorhanden ist, so schlägt sich ein schwärzliches Pulver nieder, welches in überschüssigem Kali unlöslich gewordenes eisensaures Kali ist. Das eisensaure Kali nimmt stets beim Niederfallen beträchtliche Mengen von Chlorkalium auf; um es davon zu befreien, löst man es in Wasser auf und schlägt es durch concentrirtes Kali wieder nieder.

Es würde unmöglich sein, das eisensaure Kali auf einem Filter zu sammeln; denn erstlich würde das überschüssige Kali auf das Papier einwirken, und ausserdem würde das eisensaure Kali durch die organische Substanz zersetzt werden.

Um das eisensaure Kali zu trocknen, brachte ich es auf verglühtes Porcellan; bekanntlich ist das Porcellan in diesem Zu-

stande sehr porös; es absorbirt das Wasser in wenig Secunden. Wenn das Salz trocken ist, muss man es schnell in kleine Röhren, die vor der Lampe zugeschmolzen werden, einschliessen, denn die Feuchtigkeit der Luft könnte es zersetzen.

Will man das eisensaure Kali rein erhalten, so muss man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln anwenden; man muss zuerst das Eisenoxyd durch Ammoniak oder überschüssiges Kali niederschlagen, dann aussüssen und es in sehr concentrirter Kalilauge suspendiren. In dieses Gemisch leitet man einen nicht zu schnellen Chlorstrom; da sich das Chlor des Kali's bemächtigt, das eisensaure Kali sich aber nur in einer sehr alkalischen Flüssigkeit bilden kann, so muss man von Zeit zu Zeit Kalistücken hinzuthun, um das Kali, welches sich mit Chlor verbindet, zu ersetzen.

Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und entwickelt viel Sauerstoff; das eisensaure Kali zersetzt sich jedoch nicht bei dieser erhöhten Temperatur, da es durch das überschüssige Kali beständig geworden ist; übrigens würde es nachtheilig sein, zu viel Kali in die Flüssigkeit zu bringen, denn ich habe oftmals beobachtet, dass eine gesättigte Lösung von Kali schwierig Chlor absorbirt.

Darstellung von eisensaurem Natron und unlöslichen eisensauren Salzen.

Nachdem ich durch die angeführten Methoden eisensaures Kali erhalten hatte, versuchte ich auf denselben Wegen eisensaures Natron darzustellen; anfangs war es unmöglich, durch Einwirkung von salpetersaurem Natron auf Eisen in einem hessischen Tiegel eisensaures Natron zu erhalten; dieses salpetersaure Salz scheint in diesem Falle beständiger zu sein als das salpetersaure Kali; denn bei Behandlung von Eisen mit salpetersaurem Natron zersetzt sich letzteres nur langsam und das freigewordene Natron greift den Tiegel an.

Ich habe jedoch das eisensaure Natron mit Leichtigkeit auf nassem Wege erhalten, indem ich in concentrirte Natronlösung, in der Eisenoxydhydrat suspendirt war, Chlorgas leitete.

Die Erscheinungen, welche die Erzeugung von eisensaurem Kali begleiten, finden sich bei der Darstellung des eisensauren

Natrons wieder; nur fällt das eisensaure Natron nicht, wie das eisensaure Kali, in überschüssigem Alkali nieder.

Eisensaures Ammoniak scheint nicht zu bestehen, denn die eisensauren Salze werden sofort durch Ammoniak zersetzt, wobei sich Stickstoff entwickelt und Eisenoxyd niederfällt.

Die andern eisensauren Salze sind unlöslich; man kann sie durch doppelte Zersetzung von eisensaurem Kali mit Metalllösungen erhalten.

Eigenschaften der eisensauren Salze.

Eisensaures Kali. Das eisensaure Kali, welches auf die oben beschriebenen Arten erhalten wurde, zeigt folgende Eigenschaften: Wenn es aus seiner Lösung durch überschüssiges Kali gefällt worden ist, so ist es schwarz; es ist sehr löslich in Wasser und theilt diesem eine schöne violettrothe Färbung mit.

Eine Lösung von eisensaurem Kali zersetzt sich von selbst, sie entwickelt Sauerstoff, indem Eisenoxyd niederfällt und Kali frei wird. Diese Reaction geschieht plötzlich, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Eine Lösung von eisensaurem Kali scheint sich unter dem Recipienten einer Luftpumpe schneller zu zersetzen als unter dem gewöhnlichen Drucke. Die Gegenwart fein vertheilter Körper kann die Zersetzung des eisensauren Kali's beschleunigen; es kann sich also eine Lösung von eisensaurem Kali einige Zeit halten, ohne Zeichen der Zersetzung zu geben; aber wenn kleine Mengen von Eisenoxyd niedergefallen sind, so geht die Zersetzung schnell vor sich und man kann sie nur durch Abgiessen der Flüssigkeit aufhalten. Die andern Metalloxyde, als Silber- und Manganoxyd, verhalten sich eben so; diese Reactionen erinnern an einige Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds, aber sie gehen nicht mit derselben Intensität vor sich; denn die Metalloxyde geben niemals ihren Sauerstoff ab. Die Metalle, mit eisensaurem Kali zusammengebracht, verhalten sich wie die Oxyde und beschleunigen dieselbe Zersetzung. Die unterchlorigsauren Salze geben dem eisensauren Kali einige Beständigkeit; denn ein Gemisch von eisensaurem Kali und einem unterchlorigsauren Alkali zersetzt sich beim Sieden nur sehr langsam, während das reine eisensaure Kali sich bei 100 Grad augenblicklich zersetzt. Chlor im Ueberschuss zersetzt das eisen-

saure Kali; eben so verhält sich das Ammoniak, welches dabei Stickstoff entwickelt und Eisenoxyd niederschlägt.

Alle Säuren zersetzen das eisensaure Kali; abgeschiedene Eisensäure zerfällt sogleich in Sauerstoff und Eisenoxyd, welches sich auflöst, wenn Säure im Ueberschuss zugegen ist; die Flüssigkeit wird in diesem Falle völlig farblos. Die Säuren, welche sich höher oxydiren können, absorbiren den entwickelten Sauerstoff.

Die augenblickliche Entfärbung des eisensauren Kali's durch Säuren erlaubt, das eisensaure Kali sofort vom übermangansauren Kali zu unterscheiden.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt das eisensaure Kali, bildet Eisenchlorid und entwickelt Chlor.

Organische Substanzen wirken auch auf das eisensaure Kali ein und zersetzen es; in dieser Hinsicht verhalten sich die löslichen eisensauren Salze wie die mangan- und übermangansauren Salze.

Eisensaures Natron. Das eisensaure Natron ist in Wasser löslich und theilt der Lösung eine rothe Färbung mit, die viel Aehnlichkeit mit der des Kalisalzes hat; es ist jedoch unmöglich, dasselbe durch einen Ueberschuss von Natron niederzuschlagen; im Uebrigen gleicht es in allen Puncten dem eisensauren Kali.

Die andern eisensauren Salze sind unlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden; die sauren Metalllösungen können aber nicht zur Darstellung von eisensauren Salzen benutzt werden, denn sie zersetzen die Eisensäure und entwickeln Sauerstoff, während Eisenoxyd niederfällt.

Die unlöslichen eisensauren Salze bieten wenig Interesse dar. Ich will hier nur vom eisensauren Baryt sprechen, der beständiger als die andern eisensauren Salze zu sein scheint und den ich etwas näher untersucht habe.

Eisensaurer Baryt. Man erhält dieses Salz durch Fällung von salpetersaurem oder salzsaurem Baryt mit eisensaurem Kali; es entsteht ein schön purpurrother Niederschlag von eisensaurem Baryt. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser und scheint beständiger als die löslichen eisensauren Salze; man kann ihn in der That einige Zeit in Wasser kochen, ohne dass er sich zersetzt. Orga-

nische Substanzen wirken wenig auf ihn ein; wenn man ihn auf einem Filter aussüsst, so wird er nicht durch die organischen Substanzen des Filters zersetzt. Die starken Säuren entwickeln Sauerstoff und bilden Barytsalze und Eisenoxyd; behandelt man aber den eisensauren Baryt mit verdünnter Essigsäure, so löst er sich auf und giebt eine schön rothe Lösung. Man kann hier annehmen, dass der eisensaure Baryt in Essigsäure ohne Zersetzung auflöslich ist, oder dass die Eisensäure abgeschieden worden ist und die Flüssigkeit roth färbt; diese Färbung verschwindet übrigens beim Erwärmen, es bildet sich essigsaures Eisenoxyd, und Sauerstoff wird entwickelt. Die Eisensäure würde also, verbunden mit einer weniger starken Basis als Kali, durch eine organische Säure können abgeschieden werden und einige Zeit ohne Zersetzung bestehen.

Analyse der Eisensäure.

Die Zersetzung, welche die eisensauren Salze durch Säuren erleiden, zeigt, dass die Eisensäure nicht im isolirten Zustande besteht, man kann daher ihre Zusammensetzung nur bestimmen, wenn sie mit einer Base verbunden ist. Ich habe hierzu die Verbindung der Eisensäure mit Kali gewählt, welche man leicht auf die oben beschriebene Art erhält.

Die schönen Versuche, welche Mitscherlich über die mangansauren Salze angestellt hat, haben mir bei der Analyse des eisensauren Kali's grosse Hülfe geleistet.

Ich konnte verschiedene Methoden für die Analyse des eisensauren Kali's anwenden; ich blieb jedoch bei der folgenden, da sie mir sehr einfach schien. Sie gründet sich auf die vollständige Zersetzung, welche eine Lösung von eisensaurem Kali erleidet, wenn sie bis 100 Grad erhitzt wird.

Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem entwickelten Sauerstoffe und der Menge des abgeschiedenen Eisenoxyds musste die Zusammensetzung der Eisensäure geben.

Ich stellte das für die Analyse bestimmte eisensaure Kali auf die oben angeführte Art dar, welche darin besteht, in eine concentrirte Kalilösung, die Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, Chlorgas zu leiten. Ich liess nur so lange Gas einströmen, bis ich mich überzeugt hatte, dass das Eisenoxyd völlig zu in Wasser

löslichem eisensaurem Salz umgewandelt war; hierauf setzte ich zu der Flüssigkeit hinlänglich genug Kali, um das eisensaure Salz niederzuschlagen. Die Flüssigkeit lässt eisensaures Kali niederfallen, welches mit Chlorkalium gemengt ist; ich brachte es mit einem Stahlblech auf ziemlich dickes verglühtes Porcellan, um das Salz zu trocknen. Die Gegenwart von Chlorkalium schadet bei der Analyse nichts, denn ich habe mich überzeugt, dass dieses Salz niemals Sauerstoff aufnimmt, um sich in dem Augenblick, wo das eisensaure Salz durch die Wärme zersetzt wird, in chlorsaures Kali umzuwandeln; man würde jedoch einen Fehler erhalten, wenn man eisensaures Kali, das mit einem alkalischen unterchlorigsauren Salze getränkt ist, zur Analyse anwenden wollte. Ich habe in der That weiter oben bemerkt, dass diese Flüssigkeit durch Kochen grosse Mengen Sauerstoff entwickelt; wollte man daher feuchtes eisensaures Kali zur Analyse anwenden, so würde man unfehlbar zu viel Sauerstoff finden.

Ich brachte gut getrocknetes eisensaures Kali in eine kleine Retorte, welche mit einer graduirten, über Quecksilber stehenden Glocke durch eine Röhre, die bis an den höchsten Punct der Glocke reichte, communicirte. Dieser Apparat gleicht in allen Stücken dem von Gay-Lussac für die Analyse der im Handel vorkommenden Manganoxyde vorgeschlagenen Apparate.

In die Retorte brachte ich einige Grammen Wasser, verkorkte sie schnell, maass die Luft, welche im Apparate geblieben war, wobei ich den Druck und die Temperatur berücksichtigte; hierauf erhitzte ich die Retorte; sobald die Flüssigkeit zu kochen anfängt, so zersetzt sie sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenoxyd; hierauf ist sie völlig entfärbt. Ich liess den Apparat wieder bis zu der vor dem Versuche beobachteten Temperatur erkalten; es ist offenbar, dass die Vermehrung des in der Glocke enthaltenen Gasvolums die Menge Sauerstoff angiebt, welche von der Zersetzung des eisensauren Kali's herrührt.

Um hierauf das Eisenoxyd zu bestimmen, wog ich nicht unmittelbar das abgeschiedene Eisenoxyd, weil sein Gewicht stets durch beigemengtes Kali vermehrt wird, sondern ich löste es in einer Säure auf, schlug es hierauf nieder und wog es auf die bekannte Weise.

Die Analysen gaben mir folgende Resultate:

Erste Analyse.

Sauerstoff von 0° und 0,76 Mm.	0,0366
Eisenoxyd	0,110.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3.

Zweite Analyse.

Sauerstoff von 0° und 0,76 Mm.	0,019
Eisenoxyd	0,065.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,4.

Dritte Analyse.

Sauerstoff von 0° und 0,76 Mm.	0,0287
Eisenoxyd	0,0900.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,1.

Vierte Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,0137
Eisenoxyd	0,048.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,5.

Fünfte Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,0305
Eisenoxyd	0,098.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,2.

Sechste Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,014
Eisenoxyd	0,048.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,4.

Siebente Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,024
Eisenoxyd	0,078.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:3,2.

Nimmt man an, dass die Eisensäure die Formel:

$$Fe\ O_3$$

hat und dass sie durch Erhitzen in Sauerstoff und Eisenoxyd zersetzt wird, so musste der Theorie nach sich der entwickelte Sauerstoff zum Eisenoxyd verhalten wie 1:3,2.

Man sieht, dass die hier angeführten Analysen ziemlich mit der Zusammensetzung der Eisensäure, durch die Formel:

$$Fe\,O_3\,{}^{*})$$

vorgestellt, übereinstimmen.

Diese Analysen beweisen demnach, dass die dritte Stufe der Sauerstoffverbindung des Eisens eine Säure ist, welche in ihrer Zusammensetzung der Mangan-, Chrom-, Schwefelsäure u. s. w. entspricht.

Die grosse Unbeständigkeit der eisensauren Salze und die Schwierigkeiten, mit welchen ihre Darstellung verbunden ist, verhinderten mich, hinlänglich reine Salze zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Eisensäure zu erhalten.

Ich habe jedoch zu diesem Ende eisensauren Baryt dargestellt, indem ich ein Barytsalz durch so viel wie möglich neutrales eisensaures Kali niederschlug.

Ich erhielt eisensauren Baryt von schön rother Farbe, der aber immer Baryt und kohlensauren Baryt enthielt. Erinnert man sich in der That an die Eigenschaften des eisensauren Kali's, so sieht man, dass dieses Salz nur in einer sehr alkalischen Flüssigkeit bestehen kann und dass es demnach beim Ausfällen durch einen Ueberschuss von Kali stets etwas Alkali zurückhalten muss. Ich habe jedoch zahlreiche Analysen von eisensaurem Baryt angestellt, wobei ich die Menge des enthaltenen kohlensauren Baryts in Rechnung brachte. Ich fand, dass in diesem Salze der Sauerstoff und das Eisen in demselben Verhältniss verbunden waren wie in der Eisensäure, aber Baryt erhielt ich stets mehr, als die Theorie angiebt, wenn man für das Salz die Formel:

$$Fe\,O_3,\ Ba\,O$$

annimmt.

Nach allen nutzlosen Versuchen, die ich zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Eisensäure anstellte, war ich überzeugt, dass die Analyse eines unlöslichen eisensauren Salzes, durch doppelte Zersetzung dargestellt, nicht dazu dienen könnte, das Aequivalent der Eisensäure zu bestimmen, und dass nur die Prüfung eines krystallisirten eisensauren Salzes diese wichtige Frage lösen könnte.

---

*) Heinrich Rose las vor der Academie zu Berlin eine Abhandlung über die Eisensäure. Dieser geschickte Chemiker hat für die Analyse der Eisensäure ein anderes Verfahren als das eben angeführte angewandt und *ist zu denselben Resultaten* gelangt.

Da es mir unmöglich war, eine höher oxydirte Verbindung als die Eisensäure, die der Uebermangansäure entspräche, zu erhalten, versuchte ich eine Verbindung darzustellen, die zwischen dem Eisenoxyd und der Eisensäure stände und die Formel:

$$Fe_2\,O_5$$

hätte; zu diesem Zwecke untersuchte ich den Körper, der sich bildet, wenn man Salpeter unter den angeführten Bedingungen auf Eisen wirken lässt. Ich erhielt in diesem Falle, wie bereits angegeben, eine gefärbte Masse, die, mit Wasser behandelt, diesem eine schöne violettrothe Färbung mittheilt. Diese Lösung besitzt alle Eigenschaften einer Lösung von eisensaurem Kali, sie zersetzt sich unter denselben Umständen; mir schien es jedoch interessant, diese Verbindung der Analyse zu unterwerfen. Ich bereitete mir eisensaures Kali auf trocknem Wege durch die beschriebene Behandlung von Eisen mit Salpeter; die Masse wurde hierauf mit vorher erkaltetem Wasser ausgezogen; die Flüssigkeit nahm augenblicklich eine tiefrothe Farbe an; ich goss schnell die Flüssigkeit ab, um sie von dem Eisen und Eisenoxyd, das auf dem Boden des Gefässes blieb, zu trennen. Die Lösung vom ersten Mal Abgiessen ist nicht hell; man muss diese Operation wiederholen, bis die Flüssigkeit kein Eisenoxyd mehr suspendirt enthält; man bringt sie hierauf in den bei der Analyse des eisensauren Kali's beschriebenen Apparat. Diese Analyse zeigt grosse Schwierigkeiten; ich habe gesagt, dass sich eisensaures Kali bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzt; es versteht sich daher, dass sich während des Decantirens ein Theil eisensaures Salz in Eisenoxyd, welches niederfällt, und in freiwerdenden Sauerstoff zerlegt.

Wenn aber die Temperatur niedrig ist, so entweicht nicht aller Sauerstoff; er verbindet sich mit Wasser und erzeugt kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, welches, indem es sich durch die Wärme zersetzt, die Menge des Sauerstoffes vermehrt. Bei diesem Versuche befindet man sich also zwischen zwei Schwierigkeiten, die man muss zu beseitigen suchen: wenn die Flüssigkeit nicht klar ist, so erhält man einen Ueberschuss von Eisenoxyd, und wartet man zu lange, so bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, welches dann zu viel Sauerstoff giebt. Ich habe bei meinen Analysen stets mit grossen Mengen von eisensaurem Kali gearbeitet,

schnell abgegossen und nur den obern Theil der Flüssigkeit, der sich immer klar findet, genommen.

Ich erhielt folgende Resultate:

Erste Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,0307
Eisenoxyd	0,151.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:4,9.

Zweite Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,033
Eisenoxyd	0,156.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:4,2.

Dritte Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,031
Eisenoxyd	0,147.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:4,7.

Vierte Analyse.

Sauerstoff bei 0° und 0,76 Mm.	0,043
Eisenoxyd	0,188.

Der Sauerstoff verhält sich zu dem Eisenoxyd wie 1:4,4.

Aus diesen Analysen sieht man, dass auf dieselbe Menge Eisenoxyd ein geringeres Verhältniss Sauerstoff kommt, als bei den Analysen des eisensauren Kali's. Ich habe hier nur 4 Analysen angeführt, ich habe aber eine grosse Anzahl angestellt, die mir dasselbe Resultat gaben. Es ist daher wohl zu glauben, dass die Verbindung, welche man durch Behandlung von Eisen mit Salpeter erhält, nicht eisensaures Kali ist, sondern eine Verbindung von Kali mit einer weniger oxydirten Säure als die Eisensäure.

Durch vielfache Analysen fand ich jedoch, dass es unmöglich war, bei den verschiedenen Versuchen übereinstimmende Resultate zu erhalten; die Differenzen konnten jedoch nicht an der Methode der Analyse liegen, denn ehe ich den bei der Analyse der eisensauren Salze beschriebenen Apparat anwandte, analysirte ich auf demselben Wege übermangansaure Salze und erhielt sehr genau die Zahlen von Mitscherlich.

Um die Methode der Analyse nochmals zu controliren, zersetzte ich eisensaures Kali durch schweflige Säure, welche sich

unter dem Einflusse dieses Salzes in Schwefelsäure umwandelt; ich verfuhr auf folgende Art:

Ich löste Chlorbaryum in schwefliger Säure auf, setzte zu der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, filtrirte in einer Atmosphäre von Kohlensäure, schüttete hierauf eisensaures Kali in diese Lösung; sofort bildet sich schwefelsaurer Baryt und das Eisensalz ist zu Oxydul reducirt. Ich liess hierauf die Flüssigkeit in einer Atmosphäre von Kohlensäure kochen; schweflige Säure entwickelte sich; ich filtrirte den schwefelsauren Baryt, oxydirte das Eisenoxydul und bestimmte das Eisenoxyd nach der bekannten Weise. Diese Methode der Analyse beruht völlig auf dem in der Bergschule angewandten Verfahren für die Untersuchung der Manganoxyde. Indem ich auf diese Art eisensaures Kali analysirte, welches ich auf die erste Weise untersuchte, erhielt ich dieselben Resultate.

Diese Versuche beweisen deutlich, dass die Ursache der Differenzen nicht in der Art der Analyse liegt; ich musste sie daher in der Natur der geprüften Körper selbst suchen. Ich fand in der That, dass das auf trocknem Wege dargestellte eisensaure Kali beträchtliche Mengen von salpetrigsaurem Kali enthielt, welches der Einwirkung der Wärme entgangen war, und dass es dieses Salz ist, welches, indem es sich bei der Zersetzung des eisensauren Kali's in salpetersaures Salz umwandelt, einen Theil Sauerstoff aufnimmt. Bei meinen Analysen näherte sich das auf trocknem Wege erhaltene eisensaure Kali, seiner Zusammensetzung nach, um so mehr dem auf nassem Wege erhaltenen, je weniger es salpetrigsaures Kali enthielt.

Das auf trocknem Wege durch Behandlung von Eisen mit Salpeter erhaltene eisensaure Kali ist demnach ganz dasselbe wie das auf nassem Wege dargestellte.

Die Existenz des Zweifach-Schwefeleisens und die Aehnlichkeit, welche zwischen dem Eisen und Mangan besteht, veranlassten mich, ein Eisenoxyd zu suchen, welches dem Mangansuperoxyd entspräche und demnach die Formel:

$$Fe\,O_2$$

hätte.

Ich habe deshalb zuerst das Oxyd untersucht, welches durch *die langsame* Zersetzung des eisensauren Kali's entsteht; ich fand,

dass das niedergefallene Oxyd stets Eisenoxyd ist. Ich habe hierauf das Eisenoxyd verschiedenen oxydirenden Mitteln unterworfen, aber bis jetzt sind meine Versuche ohne Erfolg gewesen.

Die neue Verbindung des Eisens mit Sauerstoff, die ich *Eisensäure* genannt habe und welche die Formel:

$$Fe\,O_3$$

hat, scheint zu zeigen, dass sich Chlor, Brom, Cyan, Schwefel u. s. w. mit dem Eisen in denselben Verhältnissen verbinden können und Körper bilden, welche der Eisensäure entsprechen. Diese Untersuchungen, welche ich fortsetzen werde, wenn mir nicht andere Chemiker zuvorkommen, werden, wie ich glaube, grosses Interesse darbieten; noch muss ich bemerken, dass ich von Chevreul bewogen worden bin, das Cyaneisen zu untersuchen, welches der Eisensäure entspricht, dessen Existenz er aus seinen Untersuchungen über das Berlinerblau vermuthete.

Zink.

Das Zinkoxyd kann sich, wie bekannt, mit den Alkalien verbinden und Verbindungen bilden, welchen man den Namen *zinksaure Salze* gegeben hat; ich werde hier nur sehr wenig zur Geschichte der zinksauren Salze hinzufügen, da es mir unmöglich war, nach Belieben krystallisirte zinksaure Salze zu erhalten; nur in gewissen Fällen erhielt ich krystallisirtes zinksaures Kali in langen Nadeln, indem ich eine wässerige Lösung von zinksaurem Kali mit kleinen Mengen Alkohol behandelte; aber dieses Salz erhält man nicht immer; ich habe nur gefunden, dass es in einer alkalischen Flüssigkeit löslich ist und von reinem Wasser in Kali und wasserfreies Zinkoxyd zersetzt wird. Eine Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem Kali erleidet eine ähnliche Zersetzung; wenn man sie mit Wasser verdünnt, so fällt ein grosser Theil Zinkoxyd wasserfrei nieder.

Das Zinkoxyd muss also zu der Classe von Oxyden gestellt werden, die ihre Löslichkeit in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten nur ihrem Hydratwasser verdanken. In der That, wenn man ein Zinksalz durch eine Base niederschlägt, so löst sich das Oxyd leicht in dem Alkali wieder auf; kocht man aber vor dem Zusatz des Alkali's den Niederschlag, so wird das Oxyd wasserfrei

und dann auch unlöslich in der Flüssigkeit, die es als wasserhaltiges würde aufgelöst haben.

Das ist das Einzige, was ich hier anführen konnte; ich werde das Studium der zinksauren Salze wieder aufnehmen, wenn es mir gelungen sein wird, diese Salze krystallisirt zu erhalten.

IX.

Ueber die Theorie der Fabrication der Schwefelsäure.

Von

Eug. Péligot.

(*Annales de Chim. et de Phys.* *Nov.* 1844. *p.* 263.)

Ich will einige Untersuchungen bekannt machen, welche ich in der Absicht unternommen habe, eine Theorie der Erzeugung der Schwefelsäure zu bestätigen, auf die ich durch im Jahre 1841 veröffentlichte Versuche über die Untersalpetersäure und salpetrige Säure geleitet worden war.

Es sind seit den Untersuchungen von Clément und Desormes zahlreiche Arbeiten unternommen worden in der Hoffnung, diese wichtige Frage vollständig zu lösen.

Fast alle Chemiker stimmen darin überein, dass die Krystalle, welche sich bilden, wenn man zur schwefligen Säure Untersalpetersäure und Wasser setzt, eine Hauptrolle in der Fabrication der Schwefelsäure spielen. Man weiss, dass sich diese Krystalle in vielen Fällen erzeugen und dass sie Schwefelsäure und eine sauerstoffhaltige Stickstoffverbindung bilden, wenn man sie mit Wasser behandelt; ihre Zusammensetzung, welche lange Zeit trotz der zahlreichen Analysen derselben unbestimmt blieb, wurde 1840 von Provostaye festgestellt, welcher ihre Erzeugung vermittelst trockener Untersalpetersäure und trockener schwefliger Säure unter dem Einflusse eines bedeutenden Drucks bewiesen hat.

Die von Provostaye beobachteten Thatsachen haben ihn veranlasst, einige neue Modificationen in die Theorie der Erzeugung der Schwefelsäure einzuführen; ohne das Verdienst und die

Genauigkeit dieser Thatsachen zu bestreiten, glaube ich doch, dass ihre Anwendung auf diese Theorie noch viel zu wünschen übrig lasse, weil die Erzeugung der Schwefelsäure ganz unabhängig von dem Dasein und folglich von der Natur dieser Producte, welchen man den ganz unpassenden Namen *Krystalle der Bleikammern* gegeben hat, zu sein scheint.

Es ergiebt sich in der That aus der täglichen Beobachtung und dem einstimmigen Zeugniss der Schwefelsäure-Fabricanten, dass sich diese Krystalle, welchen die Chemiker die Erzeugung der Schwefelsäure zuschreiben, niemals in ihren Apparaten bilden, wenn sie regelmässig wirken; sie sind nur ein zufälliges Product der Fabrication, und zwar heut zu Tage ein sehr seltenes, in Folge der gemachten Verbesserungen.

Diese regelmässigen Ergebnisse bei der Fabrication haben ohne Zweifel Berzelius darauf geleitet, die Erscheinungen in den Bleikammern auf eine andere Weise zu erklären. „Sobald das Stickstoffoxydgas mit der Luft in Berührung kommt," sagt dieser Chemiker, „so verwandelt es sich auf Kosten derselben in salpetrige Säure, welche in Verbindung mit der Feuchtigkeit der Luft wasserhaltige salpetrigsaure Dämpfe erzeugt. Das schwefligsaure Gas entreisst der salpetrigen Säure den Sauerstoff, dessen es bedarf, um in Schwefelsäure überzugehen, und das nöthige Wasser, um in wasserhaltige Schwefelsäure sich zu verwandeln und zu condensiren; was die salpetrige Säure anlangt, so wird sie wieder Stickstoffoxydgas, welches hernach dieselbe Wirkung auf neue Quantitäten schwefligsauren Gases und feuchter Luft ausübt."

Mitscherlich nimmt beinahe dieselbe Theorie an; er bemerkt, „dass das Stickstoffoxydgas, indem es sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbinde, salpetrige Säure erzeuge, welche der schwefligen Säure den aufgenommenen Sauerstoff zur Bildung von Schwefelsäure abtritt."

Die Ansichten von Berzelius und Mitscherlich, welche älteren Werken derselben entnommen sind, sind wahrscheinlich modificirt worden durch die neueren Arbeiten über diesen Gegenstand; es ist heut zu Tage nicht mehr möglich, die Anwesenheit von wasserhaltiger salpetriger Säure gelten zu lassen; ich habe ausserdem in der Arbeit, deren Titel ich im Anfang dieser Note *angeführt habe, gezeigt*, dass das Stickstoffoxydgas sich durch

seine Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Untersalpetersäure (NO_4) und nicht in salpetrige Säure (NO_3), wie es diese Theorien annehmen, verwandle. Man weiss endlich, dass die schweflige Säure nur unter dem Einflusse eines starken Druckes auf die Untersalpetersäure einwirkt.

Die Theorie, welche ich vorlegen will, scheint mir auf eine einfache und genügende Weise alle Erscheinungen zu erklären, welche sich wirklich bei der Erzeugung der Schwefelsäure zutragen; sie beruht auf folgenden Thatsachen:

1) Die schweflige Säure zersetzt die Salpetersäure; die erste verwandelt sich in Schwefelsäure, die zweite in Untersalpetersäure.

2) Das Wasser verwandelt diese letztere Säure in Salpetersäure und in salpetrige Säure.

3) Die salpetrige Säure wird unter dem Einflusse einer grössern Quantität Wasser zu Salpetersäure und Stickstoffoxydgas.

4) Dieses Gas erzeugt wieder in Verbindung mit der atmosphärischen Luft Untersalpetersäure, welche das Wasser in salpetrige Säure und in Salpetersäure umwandelt. Die schweflige Säure wirkt *unaufhörlich* und *ausschliesslich* auf die durch die verschiedenen Stadien der Operation beständig erneuerte Salpetersäure ein.

Diese Reactionen schliessen die Dazwischenkunft irgend einer krystallisirten Verbindung aus; sie werden durch folgende Formeln dargestellt:

$$
\begin{aligned}
NO_5, Aq + SO_2 &= SO_3, Aq + NO_4;\\
2NO_4 + Aq &= NO_3 + NO_5, Aq;\\
3NO_3 + Aq &= 2NO_2 + NO_5, Aq;\\
NO_2 + 2O &= NO_4 \quad \text{u. s. w.}
\end{aligned}
$$

Die Hauptthatsachen, welche dieser Theorie zur Grundlage dienen, sind durch hinreichend genaue Versuche bestätigt, so dass es überflüssig ist, sie neuen Prüfungen zu unterwerfen; ich habe aber nichtsdestoweniger geglaubt, dass es von Nutzen wäre, sorgfältig die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Salpetersäure bei verschiedenen Concentrations- und Temperatur-Graden zu untersuchen und die Grenzen zu bestimmen, bei welchen sie *aufhört, sich zu zeigen.*

Der Apparat, dessen ich mich bedient habe, besteht aus einer Retorte, welche zur Erzeugung der schwefligen Säure Kupfer und Schwefelsäure enthält, und aus zwei Liebig'schen Apparaten; der erste dient zum Waschen des Gases, der andere enthält die zum Versuche angewandte Salpetersäure.

Die so wenig wie möglich Wasser enthaltende Salpetersäure von 1,51 specifischem Gewichte wird durch trockene schweflige Säure in eine Masse von Krystallen umgewandelt, welche wahrscheinlich identisch mit denjenigen sind, welche Provostaye erzeugt und untersucht hat. Diese Thatsache geht der Theorie der Erzeugung nichts an, weil die Säure, welche man verwendet, immer auf einer weit niedrigeren Concentrationsstufe steht.

Die Salpetersäure, welche im Handel vorkommt und an dem Aräometer 24 bis 28 Grad anzeigt und welche 27 bis 34 Procent wasserfreie Säure enthält, wird sehr energisch von der schwefligen Säure zersetzt; rothe Dämpfe von Untersalpetersäure bilden sich sogleich in der ersten Kugel des Liebig'schen Apparates und färben die Flüssigkeit grün; die Temperatur steigert sich sehr während der ganzen Dauer der Wirkung, welche sich nach und nach äussert; die schweflige Säure wird so lange in ihrer Gesammtheit absorbirt, als noch nicht die ganze Salpetersäure zu ihrer Verwandlung in Schwefelsäure verbraucht worden ist; eben so bemerkt man eine verschiedene Färbung in jeder Kugel. Sowie die Wirkung in der ersten nachlässt, wird auch die grüne Farbe der darin enthaltenen Flüssigkeit geschwächt, während zu derselben Zeit die der zweiten an Intensität zunimmt; jede Kugel nimmt wechselsweise eine dunkelgrüne Farbe an; die Flüssigkeit wird hernach blassgrün, zuletzt orangegelb. Wenn die Salpetersäure gänzlich zerstört ist, so wird die Flüssigkeit wieder farblos.

Wenn die Salpetersäure mit einer beträchtlicheren Quantität Wasser verdünnt wird, so erhält man eine rein indigoblaue Färbung, welche aus der Auflösung salpetriger Säure in schwacher Salpetersäure hervorgeht und welche sich, wie man weiss, durch die Einwirkung von Stickstoffoxydgas auf mit Wasser verdünnte Salpetersäure bildet.

Wenn der Versuch beendigt ist und die schweflige Säure *nicht mehr absorbirt wird*, so erkennt man bei Anwendung der

empfindlichsten Methoden, welche die Anwesenheit der kleinsten Spuren Salpetersäure angeben, dass die Flüssigkeit, welche in den Kugeln geblieben ist, aus wasserhaltiger Schwefelsäure, welche schweflige Säure aufgelöst enthält, besteht; sie ist vollkommen befreit von Salpetersäure und jeder andern Verbindung des Stickstoffes. Wenn man diese Flüssigkeit mit einer farblosen Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in concentrirter Schwefelsäure mischt und dabei mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln verfährt, damit sich die Temperatur nicht erhöhe, so zeigt sich keine braune, rothe oder Rosafärbung; die geringste zu dieser Flüssigkeit gesetzte Spur Salpetersäure erzeugt dagegen eine Rosafärbung.

Man bemerkt ausserdem, dass das Zusammentreffen von schwefliger Säure mit Salpetersäure beständig die Bildung rother Dämpfe von Untersalpetersäure vom Anfang der Operation an und ohne Dazwischenkunft von Sauerstoff der atmosphärischen Luft bedingt; dieses ergiebt sich aus der Wirkung der schwefligen Säure auf die Salpetersäure; später, wenn das schwefligsaure Gas auf die grüne oder gelbe Flüssigkeit wirkt, welche sich zuerst erzeugt, so verschwinden grösstentheils die rothen Dämpfe, denn das sich bildende Product ist Stickstoffoxydgas.

Es war durchaus nothwendig, die Genauigkeit der allmähligen Erscheinungen, welche ich so eben beschrieben habe, und ihre Anwendung auf die Theorie der Erzeugung der Schwefelsäure zu controliren, indem man beweist, dass die ganze Salpetersäure, welche der Einwirkung von schwefliger Säure im Ueberschuss unterworfen wird, sich zuletzt unter dieser Form vom Stickstoffoxyd frei macht, wenn der Sauerstoff der atmosphärischen Luft nicht während der Operation hinzutritt. Es reicht hin, um dieses Resultat ausser allen Zweifel zu setzen, das Gas, welches sich entbindet, nachdem die Operation schon eine gewisse Zeit gedauert hat, unter Wasser zu sammeln. Die Prüfung dieses Gases hat mir dargethan, dass es aus *ganz reinem* Stickstoffoxyd bestehe, welches ohne irgend einen Rückstand von den Eisenoxydulsalzen absorbirt wird.

Die sehr verdünnte Salpetersäure, welche z. B. 85 Procent Wasser (Säure von 13 Graden des Aräometers) enthält, wird *nicht verändert von* einem Strome schwefliger Säure bei gewöhn-

licher Temperatur; aber wenn man die Flüssigkeit bis zu 60 oder 80 Grad erwärmt, wandelt sie sich in Schwefelsäure um.

Derselbe Versuch ist mit Salpetersäure von 7,5°, von 4,5° und von 2° gemacht worden. Diese letztere enthält ungefähr 2 Proc. Säure. In der Kälte zeigt sich keine Wirkung; sie wird bemerkbar, wenn man die Flüssigkeit bis zu 80 Grad erwärmt, und liefert dann Schwefelsäure.

Es geht daher aus diesen Versuchen hervor, dass selbst die mit Wasser sehr verdünnte Salpetersäure die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandle.

Es ist unnöthig, darauf aufmerksam zu machen, wie sehr die Theorie, welche ich so eben entwickelt habe, sich bei der Schwefelsäure-Fabrication bestätigt findet. Man weiss in der That, dass der Process, welcher heut zu Tage allgemein von den Fabricanten angenommen worden ist, darin besteht, die schweflige Säure zuerst in eine Bleikammer zu leiten, welche Gefässe enthält, die mit Salpetersäure von der Stärke, wie sie im Handel vorkommt, angefüllt sind; es ist nicht zweifelhaft, dass die Wirkung beginnt mit der Verwandlung dieser Säure in salpetrigsaure Dämpfe, welche, indem sie sich wegen ihrer grossen Flüchtigkeit in alle Theile des Apparates, in welche Luft und Wasser zuströmen, verbreiten, unaufhörlich die zur Verwandlung des schwefligsauren Gases in Schwefelsäure nöthige Salpetersäure wieder herstellt. Die Quantität des Wasserdampfes, welcher in die verschiedenen Theile des Apparates eindringt, ist zu beträchtlich, als dass die Wirkungen auf andere Weise verlaufen könnten und als dass die Bildung von Kammerkrystallen zulässig wäre.

Indem man die Fähigkeit betrachtet, welche das schwefligsaure Gas besitzt, die in einer bedeutenden Wassermenge aufgelöste Salpetersäure zu zerstören und auszutreiben, was gleichfalls aus den erwähnten Versuchen hervorgeht, wird man auf die Annahme geführt, dass die Schwefelsäure, welche sich unter dem Einflusse eines Ueberschusses von schwefligsaurem Gase bildet, ganz frei von Salpetersäure sein müsse. Diese Betrachtung ist sehr wichtig für die Praxis, denn man weiss, dass die Schwefelsäure im Handel sich häufig mit einer grösseren oder geringeren *Menge Salpetersäure* verunreinigt findet, deren Anwesenheit für

gewisse Operationen, insbesondere wenn die Schwefelsäure zur Lösung des Indigo's dient, schädlich ist.

Ich habe einige Untersuchungen angestellt, um diese Einwirkung als Mittel zu benutzen, die Schwefelsäure zu reinigen. Ich habe zu käuflicher Schwefelsäure, welche 65 Grad zeigte, eine kleine Quantität Salpetersäure zugesetzt und sie der Einwirkung von schwefligsaurem Gase unterworfen; die Salpetersäure wurde nicht zerstört, was sich voraussehen liess; denn diese Zerstörung erfordert die Dazwischenkunft einer gewissen Menge Wasser im freien Zustande, welches auf die durch die Zersetzung der Salpetersäure entstehenden Producte selbst einwirkt. Wahrscheinlicher Weise existirt die Salpetersäure in concentrirter Schwefelsäure unter der Form der von Provostaye untersuchten Krystalle, welche in dieser Säure löslich sind. Diese Hypothese erklärt die Thatsache des Beharrens der Salpetersäure in der Schwefelsäure des Handels, deren Temperatur bei der Concentration bis zu 326 Grad erhöht worden ist; wenn die Salpetersäure ungebunden wäre, so würde sie bei einer weit weniger erhöhten Temperatur frei werden; man weiss im Gegentheil, dass Provostaye's Krystalle nur bei der Temperatur, bei welcher das Quecksilber kocht, in Dampf übergehen.

Die Resultate sind sehr verschieden, wenn man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure behandelt; ich setzte zu Schwefelsäure, welche an dem Aräometer 65 Grad zeigte, ein gleiches Volumen Wasser. Die Mischung zeigte 47 Grad; ich goss 5 Cubikcentimeter Salpetersäure von 38 Grad hinzu. Das schwefligsaure Gas, mit dieser bis zu 60 Grad erwärmten Flüssigkeit in Berührung gebracht, bedingte sogleich die Erzeugung von rothen Dämpfen; im Ueberschuss angewandt, liess sie die Salpetersäure ganz verschwinden, denn die zurückbleibende Flüssigkeit erzeugte bei ihrem Zusammenbringen mit in reiner Schwefelsäure aufgelöstem schwefelsaurem Eisenoxydul keine Färbung.

Derselbe Versuch wurde mit in den Bleikammern dargestellter Schwefelsäure angestellt; das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit war 1,530 (50 Grad am Aräometer); sie enthielt Salpetersäure, welche unter der Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure gänzlich verschwand.

Diese Resultate würden mich darauf geführt haben, die Einwirkung des schwefligsauren Gases auf schwache Schwefelsäure

als ein Verfahren vorzuschlagen, geschickt zur Erzeugung der von Salpetersäure freien Schwefelsäure, wenn nicht Payen mir seit dieser Arbeit berichtet hätte, dass diese Reinigungsmethode schon in mehreren Anstalten in der Praxis ausgeführt sei; sie zeigen, wie es in allen Fällen für die Schwefelsäure-Fabricanten von Wichtigkeit sei, ihre Säure so viel als möglich in den Kammern unter der Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure hervorzubringen.

X.
Ueber den Amylalkohol.

Von

Balard.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Nov.* 1844. *p.* 294.)

Seit einigen Jahren wandte sich meine Aufmerksamkeit auf die Branntweine aus Trestern und die Ursachen ihres unangenehmen Geschmackes, wegen dessen sie als *fusliger Spiritus* eine bedeutende Preiserniedrigung erleiden.

Mehrere Besitzer von Weinbergen aus dem Süden, so wie ein Destillateur von Montpellier schickten mir eine gewisse Menge von Oel, welches diesen Alkohol übelriechend macht, und baten mich, dasselbe einer neuen Prüfung zu unterwerfen, die einigen Aufschluss über die Mittel geben könnte, es von den Producten, deren guten Geschmack es verdirbt, zu trennen.

Ich unterzog mich dieser Arbeit um so lieber, als sie mir zugleich, was mich betrifft, Gelegenheit darbot, mir Stoff zu einer rein wissenschaftlichen Arbeit zu verschaffen, und was diejenigen anlangt, die meinen Rath beanspruchten, mir die Mittel zeigte, die Güte der Producte, welche den hauptsächlichsten Reichthum dieses Landes ausmachen, zu verbessern.

Wie bekannt, ist das Oel aus Trestern während dieser Zeit von Aubergier und von Clermont-Ferrand untersucht worden. Die Beschreibung, welche man in den *Annales d. chim.* findet, liess mich schliessen, dass es fast ganz aus Oenanthsäure-*äther besteht.*

Das mir überlieferte Oel war nicht von so einfacher Zusammensetzung. Indem ich versuchte, die Substanzen zu trennen, aus denen es gebildet wird, fand ich, dass es ausser einer gewissen Menge gewöhnlichen Alkohols, Oenanthsäureäther, auch das Oel enthielt, welches von Dumas unter dem Namen *Kartoffelfuselöl* beschrieben und von Cahours mit dem Namen *Amylalkohol* bezeichnet worden ist.

Meine Untersuchungen führten mich natürlich auf eine nähere Prüfung dieses Oels, und indem ich seine Identität mit dem von Dumas untersuchten, durch Gährung von Kartoffelstärkemehl erhaltenen Oele bestätigen konnte, wurde ich durch die Entdeckung einiger seiner Verbindungen und besonders des Chlorwasserstoffsäureäthers, so wie einiger Salze analog den schwefelweinsauren Salzen, darauf geführt, es nicht, wie es bis jetzt geschehen ist, in die Classe der Campher, sondern in die der Alkohole zu reihen.

Während ich jedoch meine Untersuchung fortsetzte und vervollständigte, veröffentlichte Cahours seine interessanten Arbeiten. Meine Versuche werden nur noch zu einer Bestätigung der seinigen, deren es allerdings nicht bedürfte, dienen können. Andere Arbeiten und wahrscheinlich der Mangel an Stoff erlaubten indessen diesem Chemiker, welcher seine ersten Beobachtungen bekannt gemacht hatte, nicht, diesen Gegenstand zu vervollständigen. Es schien mir deshalb vortheilhaft, denselben wieder aufzunehmen und dazu das Material, welches ich mir für meine Rathschläge in genügender Menge verschaffen konnte, zu benutzen, um eine vollständige Beschreibung dieses Alkohols geben zu können. Ich glaube dazu genug gesammelt zu haben und dahin gelangt zu sein, eine grosse Anzahl neuer Verbindungen darzustellen, welche so, indem sie die Amylreihe vervollständigen und der Chemie die entsprechenden Verbindungen des Weinalkohols und Holzgeistes zeigen, zugleich den Naturforschern die Gruppe der Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, aber ähnlicher molecülärer Constitution, vermehren, wodurch die so interessanten und so schwierigen Fragen über die Molecüle erörtert werden können.

Die erhaltenen Resultate kosteten viel Zeit und Material. Der Amylalkohol ist unlöslich in Wasser, und die Verbindungen, *welche er bildet*, haben grösstentheils dieselbe Unlöslichkeit.

Das Waschen mit Wasser, welches bei der Darstellung der Weinalkoholverbindungen unter Aufopferung eines grossen Theils des Stoffes erlaubte, eine kleine Menge reines Product für die Analyse zu erhalten, kann hier nicht angewandt werden.

Um Körper von ähnlicher Beschaffenheit, welche oft in grosser Anzahl mit einander gemengt sind, zu trennen, muss man, wenn das Waschen mit Säuren nicht anwendbar ist, seine Zuflucht zur Verschiedenheit der Flüchtigkeit nehmen; es ist bekannt, mit welchen Unvollkommenheiten die Anwendung dieses Trennungsmittels verbunden ist, dessen ich mich mehrmals bedienen musste. Viele Verbindungen habe ich jedoch nur wahrgenommen; sie werden von mir neuen Untersuchungen unterworfen werden. In einer neuen Abhandlung werde ich die Resultate der neuen Prüfung mittheilen; für jetzt kann ich mich nur mit genau bestimmten Verbindungen beschäftigen.

Das rohe Oel, aus welchem ich den Amylalkohol erhielt, ist selbst, wie ich schon gesagt habe, ein Gemisch von den eben besprochenen Körpern. Man kann sich zweier Verfahren bedienen, um es darzustellen; sie können nöthigenfalls dem Handel beträchtliche Mengen liefern, wenn die Anwendung der Baldriansäure in der Medicin die Ausbreitung behalten sollte, die sie in der letzten Zeit gefunden hat. Wenn man bei der Destillation von Weintrestern die Operation noch einige Zeit unterhält, nachdem die Producte aufgehört haben, alkoholisch zu sein, so condensirt sich eine ölige Flüssigkeit, welche obenauf schwimmt, reich an Oenanthsäure ist, aber auch unter andern Producten beträchtliche Mengen Amylalkohol enthält. Dieser Weg ist nicht der einzige, und das Oel, mit welchem ich arbeitete, wurde durch Rectification von übelschmeckendem Alkohol erhalten. Es giebt in der That Fabricanten, welche, indem sie sehr schlecht schmeckenden Alkohol aus Trestern, den sie sich im Handel zu sehr geringem Preise verschaffen, einer nochmaligen Destillation unterwerfen, einerseits concentrirten Alkohol von gutem Geschmack und andererseits alkoholische wässerige Flüssigkeiten erhalten. Diese enthalten den grössten Theil des Fuselöls in Auflösung; aber wenn man sie mit Wasser verdünnt, so trüben sie sich und dieser Körper schwimmt im unreinen Zustande auf *der Oberfläche. Destillirt* man dieses Oel, sammelt das, was

sich zwischen 130 und 140 Grad condensirt, und setzt kaustisches Kali zu diesem, um den enthaltenen Oenanthsäureäther zu zersetzen, so erhält man Amylalkohol, der völlig rein ist, wenn man ihn nochmals destillirt und nur das Product sammelt, welches übergeht, sobald der Siedepunct bei 132 Grad fest ist.

Die Flüssigkeit, welche bei dieser Temperatur übergeht, besitzt den erstickenden und zum Husten reizenden Geruch, der den Amylalkohol charakterisirt. Diese charakteristische Eigenschaft und die Temperatur seines Siedepunctes gestatten nicht, seine Identität mit dem aus andern Quellen erhaltenen Amylalkohol zu bezweifeln; diese wird übrigens durch seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften völlig bestätigt.

Der Analyse unterworfen, gab dieser Körper folgende Resultate:

I. 0,476 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,589 Wasser und 1,185 Kohlensäure.

II. 0,406 Substanz gaben 0,503 Wasser und 1,000 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	67,9	67,4	68,2
Wasserstoff	13,8	13,7	13,6
Sauerstoff	18,3	18,9	18,2.

Ich habe ferner das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt; ich erhielt in zwei Versuchen folgende Resultate:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten	0,472	0,430
Inhalt des Ballons	356 Cb.C.	363 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	150°	171°
beim Dampfe gebliebene Luft	2 Cb.C.	1,5 Cb.C.
Temperatur der Luft	4°	7,5°
Barometerstand	738 Mm.	773 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	3,20	3,19.

Die Berechnung giebt:

$$\begin{aligned} C_{10} &= 8,432 \\ H_{12} &= 1,651 \\ O_2 &= 2,205 \\ \hline & \frac{12,288}{4} = 3,07. \end{aligned}$$

Ich führe diese Bestimmungen an, obgleich sie schon bekannte Thatsachen wiederholen, um Beweise für die Identität von Körpern zu liefern, die verschiedenen Ursprung zu haben scheinen.

Man kann es jedoch nicht verkennen, dass dieser Ursprung, mit einer augenscheinlichen Verschiedenheit, sich nichtsdestoweniger wirklich identisch darstellt. So lange als man den Amylalkohol sich nur bei der Gährung von Kartoffelstärkemehl erzeugen sah und seine Identität mit einem Hauptbestandtheil des Weintresternöls übersah, konnte man diesen Körper als präexistirend in der äussern Rinde der Stärkemehlkügelchen der Weinbeerschalen annehmen und in der weinigen Gährung und in der Destillation nur ein Mittel erblicken, es von seinen Hüllen, die es fertig gebildet enthielten, zu trennen. Aber seine stete Gegenwart in den Gährungsproducten des Mostes und Bieres, des Runkelrüben- und Stärkezuckers, lassen nicht mehr zweifeln, dass es ein künstliches Product sei, welches durch die Mitwirkung der die Gährung begleitenden Umstände sich erzeuge. Man könnte zu diesem Ende zweierlei annehmen: entweder, dass dieser Alkohol das Ergebniss der Veränderung einiger seiner sehr complexen organischen Verbindungen sei, welche diese Gährung hervorrufen, oder auch, dass er ein Product der Zersetzung des Zuckers selbst ist, der im Laufe der Gährung, welche aufgehört hat alkoholisch zu sein, zersetzt ist, und dass das Vorhandensein von stickstoffhaltigen Substanzen im Ueberschuss den normalen Gang verändert hat. Es würde daher bei der Amylalkoholgährung derselbe Fall stattfinden wie bei der Buttersäuregährung, welche sich bekanntlich auf Kosten des Zuckers (Glycose) bildet.

Die letztere, von Dumas aufgestellte Meinung scheint mir viel wahrscheinlicher zu sein als die andere; betrachtet man sie als *fast gewiss, so darf* man nicht verkennen, dass sie nur die

Eigenschaften einer bewiesenen Wahrheit erlangen würde, sobald die Umstände der Amylalkoholgährung, wenn sie genauer gekannt sind, erlauben würden, den grössten Theil der Glycose in diesen Körper umzuwandeln, welche unter den gewöhnlichen Umständen in den sogenannten Alkohol umgebildet worden wäre. In diesem Sinne ausgeführte Untersuchungen sind augenscheinlich sehr interessant.

Wenn der Alkohol durch die Zersetzung der Glycose selbst entsteht, so fühlt man sofort, wie wenig rationell die Benennung Amylalkohol ist, unter welcher er bekannt ist; ich werde mich jedoch hüten, eine Aenderung anzurathen; es ist diess überhaupt Eigenthümlichkeit der Nomenclatur, dass das Bessere Feind des Guten ist; man muss, wie mir dünkt, in dieser Beziehung jeden Vorschlag einer theilweisen Reform verschieben und die Zeit abwarten, wo die Chemiker, einig über die Thatsachen, sich auch über die Benennung vereinigen werden.

Unter den verschiedenen Producten, welche aus dem Amylalkohol entstehen, habe ich zuerst eins erhalten, mit dessen Bereitung ich mich speciell beschäftigt habe; diess ist der *Chlorwasserstoffamyläther*. Die grosse Verwandtschaft des Chlors, welches er enthält, liess mich hoffen, dass diese Verbindung gestatten würde, deren mehrere zu erhalten, und ich habe mich in der That nicht getäuscht.

Um diesen Aether darzustellen, bediente ich mich der directen Methode, indem ich ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Amylalkohol destillirte. Nach mehrmaligem Zurückgiessen schwimmt der Chlorwasserstoffamyläther auf den Destillationsproducten als eine ungefärbte Schicht, welche man vollkommen vom Amylalkohol durch Waschen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure trennen kann. Diese Säure löst in der That den Amylalkohol auf, ohne sich mit dem Aether zu mischen. Der Chlorwasserstoffamyläther siedet zwischen 100 und 101°, wie es übrigens Cahours bestätigt, der diesen Körper bei Behandlung von Amylalkohol mit Phosphorchlorid erhielt. Die Analyse ist schon von diesem Chemiker angestellt worden. Ich gebe jedoch hier eine der meinigen, um zu zeigen, dass diese zwei Körper, ungeachtet der Verschiedenheit der Darstellung, doch völlig identisch sind.

I. 0,742 Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,519 Kohlensäure und 0,694 Wasser.

II. 0,451 Substanz, mit ungelöschtem Kalk zersetzt, gaben einen Rückstand von 0,612 Chlorsilber, welches 0,151 Chlor entspricht.

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,9	56,4
Wasserstoff	10,3	10,4
Chlor	33,5	33,2
Verlust	0,3	—
	100,0	100,0.

Cahours hat das specifische Gewicht des Dampfes dieses Körpers nicht bekannt gemacht. Ich habe es mehrmals bestimmt.

Hier folgen die Zahlen aus zwei Versuchen:

	I.	II.
Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten	0,790 Grm.	0,817 Grm.
Inhalt des Ballons	389 Cb.C.	354 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	132°	123°
beim Dampfe gebliebene Luft	1 Cb.C.	1 Cb.C.
Temperatur der Luft	10°	11,5°
Barometerstand	765,8 Mm.	759 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	3,77	3,84.

Die Berechnung giebt:

$$C_{10} = 8,432$$
$$H_{11} = 1,514$$
$$Cl = 4,880$$
$$\frac{14,826}{4} = 3,71.$$

Diese Verbindung giebt daher 4 Volumina Dampf und man sieht aus der Atomenlagerung, dass er analog dem Chlorwasserstoffäther des Weinalkohols ist.

Die Verbindung des Amylalkohols, welche dem eigentlichen Aether analog ist, hatte meine Aufmerksamkeit schon lange Zeit

auf sich gezogen. Ich habe versucht, ihn zu isoliren, indem ich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borfluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Chlorzink auf Amylalkohol einwirken liess; aber meine Versuche waren vergeblich. Die gleichzeitige Bildung von Kohlenwasserstoffen von veränderlicher Flüchtigkeit konnte nur gestatten, seine Existenz anzunehmen. Um sie nachzuweisen, musste ich daher, indem ich auf die Anwendung der empirischen Mittel verzichtete, die mich in diesem Falle meinen Zweck nicht erreichen liessen, ein rationelles Verfahren suchen, welches der Wissenschaft noch fehlt.

In der That, wenn ein Chemiker von einem gewissen Alkohol den Aether bereiten will, so geschieht diess einzig durch Anwendung von wasserentziehenden Agentien und besonders von Schwefelsäure. Aber die Reaction ist nicht einfach; es bilden sich andere Producte, sogar bei Alkohol und Holzgeist, und wenn der Aether des letztern Körpers nicht ein Gas wäre, wenn der Doppelt-Kohlenwasserstoff flüssig wäre, so könnte man annehmen, dass der vollkommen reine Methyläther und gewöhnliche Aether noch zu entdecken sein würden. Es ist übrigens bekannt, mit welchen Schwierigkeiten man dahin gelangt, den gewöhnlichen Aether völlig rein von den unter dem Namen *süsse Weinöle* bekannten Verbindungen zu erhalten. Wenn diese Methoden nun aber schon unvollkommen gelingen bei Anwendung von Alkoholen von einfacher Constitution, so kann man mit einiger Gewissheit voraussagen, dass sie bei Verbindungen derselben Ordnung, aber von höherem Atomgewichte, misslingen werden.

Diesen Zweck wird man im Gegentheil hoffentlich immer und sicher erlangen können, wenn man in der Wärme eine alkoholische Lösung von Kali auf einen Chlorwasserstoffäther einwirken lässt, den man sich fast von jedem gegebenen Alkohol erzeugen kann, indem man Phosphorchlorid mit dem Alkohol selbst zusammenbringt. Ich habe wenigstens gefunden, dass sich dieses Mittel für den Alkohol und Amyläther anwenden liess.

Chlorwasserstoffsäureäther von Weinalkohol erleidet bekanntlich keine Zersetzung durch wässerige Auflösungen der Alkalien; bringt man ihn aber mit einer alkoholischen Lösung von Kali in einem starken Gefässe, welches vor der Lampe zugeschmolzen wird, zusammen und setzt das Gemisch einer Tempe-

ratur von 100 Grad aus, so schlägt sich Chlorkalium nieder und sogenannter Aether ist durch eine Zersetzung erzeugt worden, welche, wie man leicht sieht, dieselbe Einfachheit zeigt wie die, welche zwischen zwei Salzen stattfindet.

Der Weg, um Chlorwasserstoffäther von Weinalkohol in gewöhnlichen Aether überzuführen, ist sonach gefunden; ich konnte denselben mit Erfolg beim Chlorwasserstoffsäureamyläther anwenden; ich erhielt so eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die zwischen 111 und 112 Grad siedet und die an die Seite des Weinalkoholäthers gestellt werden muss; ich werde bald auf denselben zurückkommen.

Ich habe meine Untersuchungen in dieser Hinsicht noch nicht weiter fortsetzen können, aber Alles führt dahin, dass diese Art von Einwirkung allgemein ist und dass die Beschreibung des Cetenalkohols zum Beispiel auf die Art mit dem Monohydrat des Cetens, welches, wie bekannt, noch zu entdecken ist, bereichert werden kann.

Noch will ich bemerken, dass die alkoholische Lösung von Kali, welche in der Wärme und unter dem Einflusse eines gewissen Druckes die eben besprochene Wirkung ausübt, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung zu sein scheint. Es wird nun möglich sein, das Studium dieses Reagens, dessen Wirksamkeit zuerst Regnault zeigte, wieder vorzunehmen und es unter den neuen Bedingungen auf die gechlorten organischen Verbindungen anzuwenden. Es kann den Chemikern auch ein Mittel indirecter Oxydation darbieten, welches vielleicht an Stärke die bis jetzt angewandten directen Mittel überträfe.

Man weiss, dass man in einigen wasserstoffhaltigen Verbindungen nicht über einen gewissen Punct den enthaltenen Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzen kann, während das Chlor leicht eine analoge Substitution zulässt. Die Kalilösung, wenn sie sich so verhält, wie ich es beim Chlorwasserstoffsäureamyläther gezeigt habe, wird gestatten, dieses Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen, und wird so die Quelle von Verbindungen werden, die reicher an Sauerstoff sind als die bis jetzt bekannten.

Es ist leicht zu denken, dass, da die alkoholische Lösung von kaustischem Kali erlaubt, das Chlor im Chlorwasserstoffäther durch Sauerstoff *zu ersetzen*, auch eine Lösung von Schwefel-

kalium in Alkohol gestatten wird, Chlor durch Schwefel zu vertreten. Der Versuch bestätigt in der That diese Annahme.

Eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoffsäureamyläther erleidet in der Kälte keine beträchtliche Einwirkung durch eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium; aber bei der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit destillirt, oder noch besser durch Verlängerung der Reaction in einem auf beschriebene Art verschlossenen Gefässe, geschieht eine doppelte Zersetzung, durch welche sich Chlorkalium abscheidet und Schwefelwasserstoffäther des Amylalkohols gebildet wird.

Diese Verbindung, welche man durch Behandlung mit Wasser isolirt, siedet bei 216 Grad. Sie besitzt genau die Zusammensetzung, welche der Name bezeichnet, mit dem ich sie belegt habe; diess zeigen folgende Analysen:

I. 0,500 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,568 Wasser und 1,253 Kohlensäure.

II. 0,551 Substanz gaben 0,632 Wasser und 1,374 Kohlensäure.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	68,2	68,3
Wasserstoff	12,6	12,7
Schwefel	19,2	19,0
	100,0	100,0.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:

$$C_{10} H_{11} S.$$

C_{10}	=	750,0	68,9
H_{11}	=	137,5	12,6
S	=	201,2	18,5
		1088,7	100,0.

Seine Zersetzung durch die Wärme ist übrigens dieselbe, wie die bei den analogen Verbindungen des Weinalkohols, deren Kenntniss wir Regnault verdanken. Das chemische Aequivalent des Schwefelwasserstoffamyläthers liefert in der That nur 2 Volumina Dampf, wie folgende Zahlen beweisen:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten	0,863 Grm.
Inhalt des Ballons	288 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	248°
beim Dampfe gebliebene Luft	1 Cb.C.
Temperatur	21°
Barometerstand	759 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	6,3.

Die Berechnung giebt:

$$C_{10} = 8,432$$
$$H_{11} = 1,514$$
$$S = 2,218$$
$$\frac{12,164}{2} = 6,08.$$

Bei dieser Bestimmung hatte sich der Aether etwas verändert; das destillirte Product war etwas gefärbt und der Ballon enthielt Spuren von nicht flüchtigen Substanzen.

Der Schwefelwasserstoffamyläther besitzt in einem so hohen Grade den Geruch und Nachgeschmack der Zwiebel, dass man untersuchen möchte, ob nicht dieser zusammengesetzte Aether und das schwefelhaltige ätherische Oel dieser Knollen identisch seien; diese Frage werde ich in Kurzem zu lösen suchen.

Das von Regnault bei der Darstellung von Mercaptan mittelst Chlorwasserstoffäther und einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhaltene Resultat machte es wahrscheinlich, dass man auf dieselbe Art die analoge Verbindung des Amyläthers würde erhalten können; es ist mir auch in der That gelungen *).

Dieser Körper, welcher auch nach der Methode von Zeise dargestellt werden kann, indem man ein Gemisch von amylschwefelsaurem Kalk mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium destillirt, wird überdiess mit Leichtigkeit erhalten, wenn man in der Wärme

*) Das im Folgenden beschriebene Amylmercaptan ist bereits von Krutzsch untersucht und beschrieben worden. S. d. Journ. Bd. XXXI. 2. Einige Angaben des Hrn. Balard bedürfen der Berichtigung. Der Siedepunct des Amylmercaptans ist zu hoch angegeben. Das Quecksilbermercaptid ist in *Alkohol keineswegs* unlöslich u. s. w. E.

in einem verschlossenen Gefässe, nach der beschriebenen Methode, eine alkoholische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kali mit Chlorwasserstoffamyläther behandelt. Wenn die Einwirkung beendigt ist, so sieht man beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser einen ölartigen Körper obenauf schwimmen, der flüchtiger ist als die vorhergehende Verbindung, denn er siedet bei 125 Grad, und der einen weit unangenehmeren Geruch hat, welcher an das Schwefelwasserstoffgas selbst erinnert.

Die Analyse der Flüssigkeit, welche ihn erzeugt, giebt übrigens für diesen die Zusammensetzung, welche seine Bildungsweise und seine Eigenschaften vermuthen lassen. Er hat in der That die Zusammensetzung des Amylalkohols, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; er besitzt auch dieselbe Condensation; das Aequivalent giebt 4 Volumina Dampf, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0,500 Amylmercaptan gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,523 Wasser und 1,332 Kohlensäure; hieraus ergiebt sich:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	= 750	57,6	58,25
H_{12}	= 150	11,5	11,60
S_2	= 402	30,9	30,15
	1302	100,0	100,00.

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten	0,511 Grm.
Inhalt des Ballons	322 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	175°
beim Dampfe gebliebene Luft	39 Cb.C.
Temperatur	15,5°
Barometerstand	761,5 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	3,9.

Die Berechnung würde geben:

$$C_{10} = 8,432$$
$$H_{12} = 1,651$$
$$S_2 = 4,436$$
$$\frac{15,519}{4} = 3,83.$$

Das Amylmercaptan, denn ich will diesen Namen beibehalten, zersetzt sich übrigens nach und nach durch längeres Aussetzen an die Luft. In einem ausgezogenen, aber offenen Ballon, in welchen ich die zur Darstellung des Mercaptans nöthigen Substanzen gebracht hatte, beobachtete ich nach einiger Zeit die Bildung einer Flüssigkeit, die nicht mehr die Eigenschaften des Mercaptans, aber die des Schwefelwasserstoffamyläthers zeigte.

Das Amylmercaptan, mit Quecksilber- oder Silberoxyd zusammengebracht, bildet unter lebhafter Wärme-Entwickelung Verbindungen, analog den Mercaptiden, welche in Alkohol und Wasser unlöslich, aber in Aether auflöslich sind und hieraus durch Abdampfen wieder erhalten werden können. Ich habe sie noch nicht der Analyse unterworfen, aber die Art ihrer Bildung erlaubt kaum zu zweifeln, dass sie nicht völlig analog denen sein sollten, welche mit diesen Oxyden und dem Mercaptan des Weinalkohols erhalten werden.

Der Schwefelwasserstoffamyläther und das Amylmercaptan sind nicht die einzigen schwefelhaltigen Verbindungen des Amylalkohols, die ich erhalten konnte. Ich habe auch das Amylsulfocarbonat, das Analogon der von Zeise mit dem Namen *xanthogensaure Salze* bezeichneten Salze, isolirt und die vollkommene Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche zwischen diesen beiden Gruppen von Verbindungen bestehen, bestätigt *).

Wenn man zu einer Lösung von Kali in Amylalkohol Schwefelkohlenstoff, in demselben Alkohol aufgelöst, giesst, so beginnt sofort eine Einwirkung, begleitet von einer geringen Wärme-Entwickelung; die Masse erstarrt zu einem Brei, der aus einer gelben Flüssigkeit und kleinen krystallinischen hellcitronengelben Schuppen besteht, welche beim Anfühlen sehr fettig erscheinen.

Diese Schuppen, durch Auspressen von der Flüssigkeit, die sie enthalten, getrennt, sind in Wasser löslich, welchem sie eine gelbe Farbe und bittern Geschmack mittheilen.

Sie lösen sich auch in Aether und Alkohol, in der Wärme mehr als in der Kälte, so dass man sie durch Erkalten der Flüssigkeit in einem hohen Grade der Reinheit erhalten kann.

---

*) Ich habe das hier erwähnte Amyloxyd-Sulfocarbonat bereits früher bei Gelegenheit der Mittheilung von Krutzsch's Untersuchung des Amylmercaptans beschrieben. S. d. Journ. Bd. XXXI. S. 5. E.

Das xanthamylsaure Kali, das einzige von mir analysirte Salz, ist wasserfrei. Seine Auflösung giebt in Auflösungen von Blei-, Kupfer-, Silber- und Mangansalzen Niederschläge, welche die gelbe Farbe besitzen wie diejenigen, welche die sogenannten xanthogensauren Salze geben. Das Silbersalz schwärzt sich kurze Zeit nach der Bildung.

Das xanthamylsaure Kali giebt, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, ein gelbliches Oel, welches wahrscheinlich Xanthamylsäure ist; ich habe sie noch nicht untersucht.

Beim Verbrennen dieses, mit phosphorsaurem Kupferoxyd gemischten Salzes mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,938 Substanz gaben 0,452 Wasser und 1,216 Kohlensäure.

II. 0,500 Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 0,362 Chlorkalium, welches 0,1145 Kali enthält.

Diese Resultate führen zu folgenden Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,4	35,4
Wasserstoff	5,3	5,4
Kali	22,9	23,1
Schwefel	—	32,2
Sauerstoff	—	3,9
		100,0.

Die Bestimmung des Schwefels misslang, auch konnte ich sie nicht wieder vornehmen. Aber die vorhergehenden Zahlen erlauben nicht zu zweifeln, dass diese Verbindung nicht dem xanthogensauren Kali von Zeise analog sei und nicht die Formel hätte:

$$2\,CS_2 + C_{10}\,H_{11}\,O,\ KO.$$

Die Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff- und endlich Schwefelwasserstoffäther des Amylalkohols sind also jetzt genug bekannt; ich müsste daher, um diese Reihe zu vervollständigen, mich mit dem Cyanwasserstoffäther beschäftigen und versuchen, die Verbindung zu erhalten, welche der von Pelouze analog wäre.

Darstellungsweisen dieser Verbindung fehlen nicht; denn ich habe sie sowohl durch Destillation von amylschwefelsauren Salzen

mit Cyankalium, als auch durch Erhitzen von Cyankalium mit Amyloxaläther, von dem ich bald sprechen werde, erhalten. Ein anderer und wahrscheinlich der beste Weg, es zu erhalten, besteht darin, Cyankalium mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffamyläther in der Wärme zu behandeln; man erhält so Chlorkalium und einen Aether, welcher dem Aether von Pelouze analog ist; ich werde auf ihn zurückkommen.

Der Amylalkohol, von dem ich eben zeigte, dass er mit den Wasserstoffsäuren Aether bilden kann, erzeugt auch, wie sich erwarten lässt, Aether mit zahlreichen Sauerstoffsäuren. Ich habe deren drei in sehr reinem Zustande erhalten; es sind diess die einzigen, mit denen ich mich bis jetzt beschäftigen konnte.

Cahours hat bei der Darstellung des Amylessigäthers zur Beschleunigung der Reaction Schwefelsäure angewandt. Ich versuchte im Gegentheil, die Anwendung dieses Körpers zu vermeiden, da sie die Entstehung von Kohlenwasserstoffen von verschiedener Flüchtigkeit befördert, wodurch die Reinigung der Producte viel schwieriger wird. Ich habe stets die directe Methode angewandt.

Sie gelingt übrigens mit Oxalsäure vollkommen, welche bei der Einwirkung auf Amylalkohol interessante Erscheinungen zeigt.

Wenn man Amylalkohol mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von krystallisirter Oxalsäure behandelt, und wenn man das Gemisch erhitzt, so erhält man im untern Theile des Gefässes eine wässerige Flüssigkeit, welche eine in der Wärme gesättigte Lösung von Oxalsäure ist, und eine ölige Flüssigkeit von starkem wanzenartigem Geruch, welche beim Erkalten ebenfalls Oxalsäure niederfallen lässt.

Diese ölige Flüssigkeit, mit kohlensaurem Kalk gesättigt, bildet ein Salz, das in der Wärme mehr als in der Kälte löslich ist, und das beim Erkalten in schönen krystallinischen Schuppen krystallisirt.

Dieses Salz scheint nach der Art seiner Entstehung amyloxalsaurer Kalk zu sein; diess wird durch die Analyse gerechtfertigt.

Es krystallisirt in schönen rectangulären Blättern; es ist wenig beständig; wenn man versucht, das enthaltene Wasser durch einen Luftstrom von 100 Grad zu bestimmen, so zersetzt es sich; Amylalkohol erzeugt sich wieder und oxalsaurer Kalk mit Ueberschuss von Säure findet sich gebildet.

Der Analyse unterworfen, gab es folgende Resultate:

I. 0,599 Substanz gaben 0,200 schwefelsauren Kalk.

II. 0,646 Substanz, mit phosphorsaurem Kupferoxyd gemischt und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,384 Wasser und 0,992 Kohlensäure.

Aus diesen Versuchen lässt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen, wenn man annimmt, dass es 2 Aequivalente Wasser enthalte, wie folgt berechnen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	42,6	41,8
Kalk	14,2	13,9
Wasserstoff	5,5	5,4
Sauerstoff	28,6	29,8
Wasser	9,1	9,1
	100,0	100,0.

Die Lösung dieses Salzes kann zur Darstellung analoger Verbindungen dienen. Mit kohlensaurem Kali giebt es amyloxalsaures Kali als schöne perlmutterglänzende Blättchen, welche den Fettglanz in einem hohen Grade zeigen, der in den Alkoholsalzen, je nachdem der Kohlenstoffgehalt und das Atomgewicht im Alkohol steigen, bedeutender wird. Ich habe diesen Körper noch nicht der Analyse unterworfen.

Wird eine Lösung von amyloxalsaurem Kalk oder Kali in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gegossen, so entsteht wenig lösliches amyloxalsaures Silberoxyd, welches in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt, die sich fettig anfühlen und, wie die Analyse zeigt, wasserfrei sind.

I. 0,743 Grm. dieses Salzes gaben 0,265 Wasser und 0,831 Kohlensäure.

II. 0,498 gaben 0,197 metallisches Silber.

Diess giebt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	31,3	30,2
Wasserstoff	4,1	3,9
Silber	40,5	39,6
Sauerstoff	24,1	26,3
	100,0	100,0.

Dieses amyloxalsaure Silberoxyd ist übrigens leicht zersetzbar; es verändert sich nicht nur leicht im Lichte, sondern auch, wenn man es aufhebt, findet man es nach einer gewissen Zeit zu oxalsaurem Silberoxyd mit überschüssiger Säure umgewandelt. Es würde interessant sein, diese Reaction zu verfolgen; denn da das Salz wasserfrei war, konnte es in diesem Falle keinen Amylalkohol wieder erzeugen.

Der Amylalkohol kann bekanntlich auch amylschwefelsaure Salze bilden, auf deren Untersuchung ich jedoch nicht eingehen werde, da sie schon von Cahours hinlänglich beschrieben worden sind; die amyloxalsauren Salze ähneln ihnen sehr, zeigen aber weniger Beständigkeit. Während die amylschwefelsauren Salze ohne grosse Schwierigkeit zum Sieden erhitzt werden können, muss die wässerige Lösung der amyloxalsauren Salze bei gelindem Feuer concentrirt werden. Bringt man sie zum Kochen, so bilden sie Amylalkohol, oxalsaurer Kalk fällt nieder und Oxalsäure wird frei und bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, welche den amyloxalsauren Kalk bildet, der Destillation, so steigt die Temperatur nach und nach bis 262 Grad. Bei diesem Puncte bleibt sie beinahe constant, und das Uebergehende ist ein Oxaläther, den man durch nochmalige Destillation reinigen kann, wenn man dabei nur das, was bei 262 Grad destillirt, aufsammelt.

Dieser Oxalamyläther besitzt einen starken Geruch nach Wanzen und besitzt die Constitution, die sein Name bezeichnet.

I. 0,388 Grm. Oxalamyläther gaben 0,338 Wasser und 0,876 Kohlensäure.

Aus diesem Versuche kann man für die Zusammensetzung des Oxalamyläthers folgende Zahlen ableiten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	63,02	62,4
Wasserstoff	9,49	9,6
Sauerstoff	27,49	27,9
	100,00	100,0.

Er besitzt, wie man hieraus sehen kann, dieselbe Constitution, wie sie der Oxaläther des Alkohols und Holzgeistes zeigen. Folgende Zahlen beweisen, dass sein Aequivalent nur 2 Volumina Dampf giebt:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	1,346 Grm.
Inhalt des Ballons	373 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	304°
beim Dampfe zurückgebliebene Luft	7 Cb.C.
Temperatur der Luft	6°
Barometerstand	760,4 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	8,4.

Die Berechnung würde geben:

$$C_{12} = 10,123.$$
$$H_{11} = 1,513$$
$$O_4 = 4,410$$
$$\frac{16,046}{2} = 8,02.$$

Der gefundene Ueberschuss kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass ich ihn nicht so weit, als ich wünschte, über seinen Siedepunct erhitzen konnte, da mir nur ein Oelbad zu Diensten stand. Bei dieser Temperatur fängt die Flüssigkeit schon an, sich zu zersetzen.

Dieser Aether, der nicht mehr wie die übrigen bekannten Aether die gewöhnlichen Reactionen der Säure zeigt, die er enthält, zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser, und durch Alkalilösungen zerfällt er in oxalsaures Salz und Amylalkohol, der sich wieder bildet. Mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak zusammengebracht, wandelt er sich zu Oxamid und Amylalkohol um; diese sonderbare Einwirkung ist völlig identisch mit der,

welche der gewöhnliche Oxaläther mit demselben Reagens erleidet.

Gasförmiges Ammoniak und eine Lösung davon in absolutem Alkohol übt auf den Oxaläther eine Wirkung aus, die man nach den Analogien schon voraussehen kann. Alkohol wird wieder erzeugt und ein Körper, dem Oxamethan entsprechend, findet sich gebildet. Diese Verbindung ist in Alkohol löslich, aus welcher Lösung es durch Abdampfen als Krusten erhalten werden kann; die Krystalle sind jedoch zu undeutlich, um ihre Form zu bestimmen.

Das *Oxamylan*, diesen Namen gebe ich dieser neuen Verbindung, wird durch schwache Alkalien zersetzt; kochendes Wasser wandelt es in Amylalkohol und in die Oxaminsäure um, welche ich vor zwei Jahren beschrieb und deren Entdeckung mir, wie ich am Ende meiner Abhandlung bemerkte, die Kenntniss der wahren Constitution der Verbindungen des Ammoniaks mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren zu enthalten schien. Indem ich diese Bemerkung mache, bin ich übrigens weit entfernt, die Priorität dieser Entdeckung, wenn sie genauer erkannt sein wird, zu beanspruchen. Ich achte überhaupt die theoretischen Ansichten, wenn sie sich fast unmittelbar auf beweisende Versuche anwenden lassen.

Ich habe diesen neuen Schritt nicht in der Absicht, wie vor zwei Jahren, gethan; ich habe die Sulfamylsäure noch nicht isolirt dargestellt; ich überlasse dem, welchem es gelingen wird, diese Säure im reinen Zustande darzustellen und durch die Verbindung mit Ammoniak das wasserfreie schwefelsaure Salz von Rose wieder zu erzeugen, alle Ansprüche, die Ansichten der Chemiker über diese sonderbare Verbindung festgestellt zu haben.

Der Oxamyläther, dessen Siedepunct so hoch liegt, und der eine sehr starke Säure enthält, kann durch doppelte Zersetzung zur Darstellung anderer Aetherverbindungen dienen.

So erhielt ich Cyanwasserstoffäther, als ich ihn mit Cyankalium behandelte, und es ist möglich, dass diess nicht das einzige Salz ist, auf welches er einwirken kann.

Der Amylalkohol, von dem ich eben zeigte, dass er mit Oxalsäure genau bestimmte Aethersalze liefert, kann auch mit der Weinsäure dergleichen geben. Behandelt man gewöhnliche Weinsäure mit Amylalkohol, so destillirt anfangs Amylalkohol,

aber bald steigt die Temperatur und in der Vorlage sammelt sich eine saure Flüssigkeit und ein ätherartiger Körper. Ich habe weder den einen noch den andern hinreichend untersuchen können und werde später auf sie zurückkommen.

Die Flüssigkeit, welche in der Retorte zurückbleibt, wird beim Erkalten sirupartig und lässt nach Verlauf von vierundzwanzig Stunden eine weisse Substanz niederfallen, die durch Aether von der klebrigen Flüssigkeit, in der sie sich bildete, befreit werden kann.

Dieser weisse Körper ist nicht Amylweinsäure, wie ich es glaubte; aber die ihn umgebende sirupartige Flüssigkeit, deren bitterer Geschmack unerträglich ist, mit kohlensaurem Kalk behandelt, bildet ein Salz, das in der Wärme löslicher als in der Kälte ist und welches beim Erkalten zu perlmutterartigen, weniger als die amyloxalsauren Salze glänzenden Blättchen gesteht, die auch das schon erwähnte fettige Ansehen besitzen, welches die Aethersalze des Amylalkohols charakterisirt.

Die Lösung dieses Salzes, mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht, erzeugt ein wenig lösliches Silbersalz von Perlmutterglanz, das ich der Analyse unterwarf.

I. 0,676 Grm. Substanz gaben 0,280 Wasser und 0,809 Kohlensäure.

II. 0,599 Substanz gaben nach dem Glühen 0,198 metallisches Silber.

Hieraus kann man, unter der Voraussetzung, dass das Silbersalz wasserfrei sei, folgende Zahlen ableiten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	33,0	32,6
Wasserstoff	4,5	4,6
Silber	33,0	32,5
Sauerstoff	29,5	30,3
	100,0	100,0.

Die amylweinsauren Salze zersetzen sich eben so leicht wie die amyloxalsauren Salze.

Unter den Gegenständen, welche meine Aufmerksamkeit auf sich zogen, fand sich natürlich auch die Einwirkung oxydirender

Mittel auf den Amylalkohol. Ich habe sie sorgfältig untersucht.

Man kennt die schönen Untersuchungen von Dumas und Stass über diesen Gegenstand; man weiss, dass es ihnen bei Behandlung dieser Verbindung mit Kali, dessen Einwirkung auf den gewöhnlichen Alkohol sie zeigten, gelang, eine eigenthümliche, der Essigsäure analoge Säure zu erhalten, die in der Natur gebildet vorkommt und der die Baldrianwurzel einen Theil ihrer Wirkungen zu verdanken scheint.

Schon vor längerer Zeit gelang es mir, mit dem Amylalkohol die der Essigsäure entsprechende Säure darzustellen; ich wandte die gewöhnlichen Oxydationsmittel an, nämlich ein Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, mit welchem es am besten gelang.

Wenn man eine in der Kälte gesättigte Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure mischt und zu dieser so bereiteten Flüssigkeit Amylalkohol setzt, so entwickelt sich Wärme, Chromalaun wird gebildet und Baldriansäure bleibt in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, auf welcher Baldrianamyläther von öligem Ansehen schwimmt.

Dumas und Stass hatten in ihrer Abhandlung die Bildung dieses öligen Körpers angeführt und glaubten, nach seinen Eigenschaften, dass es Amylaldehyd sein könnte; aber eine genauere Prüfung liess mich erkennen, dass es Amylbaldrianäther sei.

Seine Zersetzung durch Kali in Baldriansäure und wiedergebildeten Amylalkohol lässt keinen Zweifel über die wahre Natur dieser Verbindung zu; sie ist eine Flüssigkeit von einem Geruch, der an in Zersetzung begriffene Weintrestern erinnert, und die bei ungefähr 196 Grad siedet. Um die Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, welche die Schwefelsäure erzeugt, stellte ich ihn auf directem Wege dar, indem ich Baldriansäure auf Amylalkohol einwirken liess. Die von Dumas und Stass veröffentlichte Analyse bezeichnet ihn mit der Formel:

$$C_{10} H_9 O_3 + C_{10} H_{11} O;$$

er giebt 4 *Volumina Dampf*, wie folgende Zahlen beweisen:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den luftleeren	1,033 Grm.
Inhalt des Ballons	374 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	240°
beim Dampfe gebliebene Luft	14 Cb.C.
Temperatur der Luft	5,5°
Barometerstand	760,4 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	6,17.

Die Berechnung giebt:

$$\begin{aligned} C_{20} &= 16{,}864 \\ H_{20} &= 2{,}752 \\ O_4 &= 4{,}416 \end{aligned}$$

$$\frac{24{,}032}{4} = 6{,}01.$$

Seine Zusammensetzung nach Procenten ist dieselbe wie die des Amylaldehyds, aber seine Constitution ist sehr verschieden.

Die Existenz dieses Amylaldehyds schien mir einiges Interesse darzubieten, und ich stellte viele Versuche, ihn zu isoliren, an, die aber bis jetzt nicht völlig gelangen. Ich sagte, um ihn zu isoliren, denn die braune Färbung, welche die Alkalien mit dem Zersetzungsproducte des Amylalkohols in der Wärme, so wie mit gewissen Flüssigkeiten geben, welche von der Oxydation des Amylalkohols herrühren, erlauben kaum, seine Existenz zu bezweifeln. In der That, siedet man Kali mit den Oxydationsproducten der Salpetersäure auf Amylalkohol, oder auch mit der Flüssigkeit, welche man in einer durch diesen Alkohol unterhaltenen Lampe ohne Flamme erhält, so entsteht eine harzige Substanz, die der völlig analog ist, welche sich bei Behandlung von gewöhnlichem Aldehyd bildet; diese Flüssigkeiten reduciren jedoch nicht Silber und haben bis jetzt mit dem Ammoniak nichts gegeben, was jener bestimmten und krystallisirbaren Verbindung gliche, welche gestattet, das gewöhnliche Aldehyd zu isoliren.

Die Einwirkung des Gemisches von Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali auf Amylalkohol bietet nach meiner Ansicht das beste Mittel dar, die Baldriansäure in grosser Menge zu erhalten. Destillirt man die Flüssigkeit, welche den Chromalaun

aufgelöst enthält, so sammelt man diese Säure, in Wasser gelöst; indem man Baldrianäther durch Kali zersetzt, erhält man baldriansaures Kali und wiedergebildeten Amylalkohol; lässt man nun diesen dieselbe Umwandlung erleiden, so begreift man leicht, dass man mit Vortheil diese Methode anwenden kann, um die ganze Menge des Amylalkohols, mit der man arbeitete, in Baldriansäure umzuwandeln, deren Kenntniss von so grossem Interesse zu werden beginnt.

In der That, man wird, abgesehen von den Anwendungen, welche man anfängt in der Medicin davon zu machen, die Umstände ihrer natürlichen Erzeugung sich vervielfältigen sehen. Man weiss, dass sie dem Baldrian seinen Geruch und wahrscheinlich den grössten Theil seiner medicinischen Eigenschaften mittheilt, dass sie es ist, welche dem faulenden Ludder des Weins den ganz charakteristischen Geruch giebt, der seine Zersetzung begleitet. Chevreul hat sie im Delphinöl, in den Beeren von *Viburnum opulus* gefunden. Ich glaube sogar, dass sie in gewissen thierischen Secretionen enthalten ist, und ich hoffe, diess später beweisen zu können. Ich glaube endlich, sie aus gewissen Käsen, in sehr vorgerückter Zersetzung, erhalten zu haben. Die unter dem Namen *rhubarbe* (Rhabarber) bekannten Abschabsel des Käse von Roquefort gaben mir bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine organische Säure, die alle Eigenschaften der Baldriansäure zeigte; ich habe sie jedoch nicht analysirt.

Ich kann hierbei eine sonderbare Thatsache nicht mit Stillschweigen übergehen: es giebt gewisse Sorten Branntwein, welche auf dem Markte eine bedeutende Preiserniedrigung erleiden, die durch einen Geruch oder Geschmack nach Käse verursacht wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Baldriansäure und der Amylbaldrianäther die Ursache des schlechten Geschmakkes sind, den diese Branntweine besitzen.

Unter den Oxydationsmitteln des Amylalkohols darf man nicht die Salpetersäure vergessen. In der Kälte scheint diese Säure nicht auf den Amylalkohol einzuwirken, und sie mischt sich, wie die Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, auch nicht damit; steigert man aber die Temperatur, bis sich einige Gasblasen anfangen zu entwickeln, so fährt die Einwirkung, deren Anzeige die Gasentwickelung war, mit der Energie fort, welche

die Bildung des gewöhnlichen Salpeteräthers begleitet und die, um hinreichend gestillt zu werden, ein schnelles Entfernen vom Feuer, ja sogar Zusatz von kaltem Wasser erfordert. Wenn die Einwirkung vorüber ist, findet man in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit, welche unstreitig dem Amylaldehyd die Eigenschaft verdankt, durch Alkalien gebräunt zu werden, und aus der ich auch Baldriansäure erhielt. In der Vorlage, die man abkühlen muss, condensirt sich eine ölige Flüssigkeit, welche Baldrianäther und Baldrianaldehyd, Cyanwasserstoffäther und endlich salpetrigen Aether von Amylalkohol enthält. Durch Behandlung der Theile dieser Flüssigkeit, welche unter 100 Grad destilliren, mit Kali, zersetzt man die Cyanwasserstoffsäure, welche sie enthalten. Es entwickelt sich Ammoniak, und der Körper, der bei 96° überdestillirt, ist salpetriger Aether, auf den das Kali nur langsam einwirkt.

Dieser Aether, der auch direct erhalten werden kann, indem man in Amylalkohol einen Strom salpetrigsaurer Dämpfe streichen lässt, die man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl erhält, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; seine Farbe wird durch Erhöhung der Temperatur dunkler und bekommt beim Erkalten seine erste Farbe wieder; sein Dampf ist schwach röthlich gefärbt. Der Analyse unterworfen, gab er folgende Resultate:

I. 0,448 Grm. Substanz gaben 51 Cubikcentimeter Stickstoff bei 8 Grad und 770 Millimeter Barometerstand.

II. 0,371 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,319 Wasser und 0,694 Kohlensäure.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	51,2	50,3
Wasserstoff	9,4	9,5
Stickstoff	13,0	13,6
Sauerstoff	26,4	26,6
	100,0	100,0.

Ich habe auch das specifische Gewicht des Dampfes bestimmt und erhielt folgende Zahlen:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den luftleeren	0,695 Grm.
Inhalt des Ballons	347 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	142°
beim Dampfe gebliebene Luft	15 Cb.C.
Temperatur der Luft	4°
Barometerstand	761 Mm.
specifisches Gewicht des Dampfes	4,03.

Die Berechnung würde geben:

$$\begin{aligned} C_{10} &= 8,432 \\ H_{11} &= 1,514 \\ N_2 &= 1,952 \\ O_4 &= 4,410 \\ \hline & \; 16,308 \end{aligned}$$

$$\frac{16,308}{4} = 4,07.$$

Er ist daher dem salpetrigsauren Aether des gewöhnlichen Alkohols analog, an den er durch den Geruch bis zu einem gewissen Puncte erinnert.

Ich habe vergebens versucht, den salpetersauren Aether nach dem Verfahren von Millon zu erhalten. Trotz der Gegenwart von salpetersaurem Harnstoff bei der Einwirkung wird diese doch heftig, und es erzeugt sich salpetrigsaurer Aether und nicht salpetersaurer. Dieser letztere Körper ist daher noch zu entdecken.

Um das mir vorgesteckte Ziel zu erreichen, nämlich eine fast vollständige Beschreibung des Amylalkohols zu geben, musste ich mich mit dem dem Doppelt-Kohlenwasserstoffe analogen Kohlenwasserstoffe beschäftigen, der durch Entziehung der Wasserelemente daraus entsteht. Ich wandte mich mit um so mehr Ausdauer dieser Reaction zu, als ich hoffte, durch theilweise Wasserentziehung den sogenannten Aether zu erhalten, für dessen Darstellung ich erst seit Kurzem die weiter oben beschriebene rationelle Methode entdeckte. Ich griff daher nach und nach zur Anwendung von Schwefelsäure, Borfluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure, von wasserhaltiger und wasserfreier Phosphorsäure,

endlich wandte ich Chlorzink, dessen kräftige Wirkung zuerst Masson nachwies, an.

Die Resultate, die ich mit verschiedenen Agentien erhielt, sind beinahe dieselben. Ich will hier nur die genauer anführen, die ich mit dem letztern Körper erhielt.

In der Kälte löst sich der Amylalkohol in einer concentrirten, an dem Aräometer 70 Grad zeigenden Lösung von Chlorzink nicht auf; werden diese zwei Körper aber erhitzt, so mischen sie sich, und die erhaltene homogene Flüssigkeit fängt bei ungefähr 130° an zu destilliren.

Destillirt man das erhaltene Product nochmals, so fängt es an, bei 60 Grad zu sieden, welches ohne Unterbrechung fortgeht, während die Temperatur bis 300 Grad steigt.

Isolirt man jetzt durch successive Destillation das flüchtigste Product und schüttelt man diese Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine sehr flüssige Flüssigkeit im reinen Zustande, die auf dieser Säure schwimmt; der Geruch erinnert, wie das flüchtigste Product der Destillation des Kautschuks, im hohen Grade an faulenden Kohl. Sie ist ein mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoffe isomerer Kohlenwasserstoff und zeigt dieselbe Atomengruppirung; seine Formel ist:

$$C_{10}\,H_{10},$$

da sie 4 Volumina Dampf giebt. Diess beweisen folgende Zahlen (die analysirte Flüssigkeit siedet bei 39 Grad):

I. 0,295 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,915 Kohlensäure. Ein Unfall verhinderte die Bestimmung des Wassers.

II. 0,280 Grm. Substanz von andrer Darstellung gaben 0,371 Wasser und 0,859 Kohlensäure.

Hieraus erhält man folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{10} =	85,7	84,6	83,7 *)
H_{10} =	14,3	—	14,7
	100,0		98,4.

*) Noch muss ich bemerken, dass alle hier angeführten Analysen mit Kupferoxyd allein und den alten Apparaten ausgeführt worden sind; nichtsdestoweniger sind sie nach dem neuen Atomgewichte berechnet; hierdurch entsteht gewöhnlich ein Fehler im Kohlenstoff.

Ich habe mich durch mehrere Analysen von Naphtalin überzeugt, dass die Differenz zwischen dem Gewichte der analysirten Substanz und der

Das specifische Gewicht des Dampfes wurde nach der Methode von Gay-Lussac bestimmt:

Gewicht der Flüssigkeit	0,352 Grm.
Volumen des Dampfes	144 C.C.
Temperatur	100,5°
Barometerstand	766,5 Mm.
überstehendes Quecksilber	38,

woraus man findet:

Gewicht des Litre	3,52
spec. Gew. des Dampfes	2,68.

Die Berechnung giebt:

$$C_{10} = 8,432$$
$$H_{10} = 1,376$$
$$\frac{9,808}{4} = 2,45.$$

Behandelt man hierauf den Theil des Productes, der von dem vorigen Kohlenwasserstoffe getrennt wurde, mit einer neuen Portion Chlorzink und destillirt man nochmals, wobei man das Uebergegangene immer wieder auf das Chlorzink zurückgiesst, damit nichts der Einwirkung entgehe und diese hinreichend lange unterhalten wird, so sammelt sich nach und nach auf der Oberfläche der Salzlösung eine ölige Flüssigkeit, die sich nicht mehr mit derselben mischt. Dieses Oel fängt bei 160° an zu sieden, aber die Temperatur steigt während des Siedens bis gegen 300 Grad. Die ersten Producte, die bei 160° destilliren, besitzen die Eigenschaften, die Cahours dem Amylen beilegt. Diese Flüssigkeit besitzt in der That einen schwachen Camphergeruch, ähnlich dem des veränderten Terpentinöls; die Zusammensetzung, welche Cahours bestimmte, zeigt fast genau, dass es isomer mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoffe ist; aber das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,9, d. i. doppelt so gross als das vorhergehende, welches, indem man annimmt, dass es 4 Volumina sind, folgende Formel für diesen Körper giebt:

$$C_{20}\,H_{20}.$$

Summe der Gewichte von Wasserstoff und Kohlenstoff nicht an der Methode lag, sondern an dem Vorhandensein einer kleinen Menge Sauerstoff, welche die Substanz enthielt, da ich sie nicht über Kalium, welches mir zu der Zeit fehlte, destilliren konnte.

Die Producte, welche man über 160 Grad und bei den verschiedenen höheren Temperaturen des Siedens sammelt, haben immer dieselbe procentische Zusammensetzung des Doppelt-Kohlenwasserstoffes, aber das specifische Gewicht des Dampfes wächst, je nachdem die Temperatur, bei welcher sie destillirten, steigt.

Die Analysen und Dampfbestimmungen, welche ich hier anführen werde, bestätigen diese Thatsache.

0,421 Grm. zwischen 160 und 200 Grad gesammelte Flüssigkeit gaben 0,535 Wasser und 1,293 Kohlensäure.

Diess giebt:

Kohlenstoff	83,8
Wasserstoff	14,0
	97,8.

I. 0,386 Grm. Substanz, zwischen 220 und 250 Grad gesammelt, gaben 0,479 Wasser und 1,194 Kohlensäure.

II. 0,377 dergleichen gaben 0,468 Wasser und 1,165 Kohlensäure.

	I.	II.
Kohlenstoff	84,4	84,3
Wasserstoff	13,8	13,8
	98,2	98,1.

Die Analyse des durch wasserfreie Phosphorsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffes führte zu denselben Resultaten.

I. 0,387 Grm., zwischen 200 und 250 Grad destillirt, gaben 0,488 Wasser und 1,189 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	84,1
Wasserstoff	13,9
	98,0.

Die Behandlung des Amylalkohols mit Schwefelsäure zeigt dieselben Erscheinungen, nur dass sie durch die Bildung einer schwarzen pechartigen Substanz complicirt wird, die in der Retorte zurückbleibt. Es entwickelt sich schweflige Säure. Ausserdem bildet sich eine schwefelhaltige Verbindung, die ich noch nicht isoliren konnte, die aber, indem sie sich mit den Kohlen-

wasserstoffen, von denen man sie nicht scheiden kann, mischt, deren Kohlenstoffgehalt etwas verringert; die Analysen derselben führe ich hier nicht an.

Das specifische Gewicht dieser Kohlenwasserstoffe habe ich mit den Verbindungen bestimmt, die ich durch Behandlung von Amylalkohol mit Chlorzink erhielt.

Hier folgen die Zahlen dreier Versuche; die ersten von einer Flüssigkeit, welche zwischen 180 und 200 Grad destillirt, die zweiten von einer Substanz, zwischen 230 und 250 Grad gesammelt, die dritten von einem zwischen 240 und 280 Grad destillirten Kohlenwasserstoffe.

	I.	II.	III.
Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den luftleeren	0,797 Gr.	0,997 Gr.	1,049 Gr.
Inhalt des Ballons	348 Cb.C.	292 Cb.C.	343 Cb.C.
Temperatur des Dampfes	295°	285°	301°
beim Dampfe gebliebene Luft	6 Cb.C.	0 Cb.C.	15 Cb.C.
Temperatur der Luft	21°	16°	19,5°
Barometerstand	760 Mm.	764,3 Mm.	761 Mm.
specifische Gewichte	5,8	7,3	7,7.

Man sieht, dass das specifische Gewicht des Dampfes wächst, je nachdem die Temperatur steigt, und dass das Product, welches bei 240 bis 280° destillirt, obgleich es ein specifisches Gewicht hat, welches zwar nicht das Doppelte der Flüssigkeit erreicht, die bei 160° siedet, weil sie stets ein Gemisch von weniger flüchtigen Körpern ist, die Existenz eines neuen Kohlenwasserstoffes vermuthen lässt, der viermal mehr condensirt ist als der flüchtigste dieser drei und daher zur Formel

$$C_{40} H_{40}$$

für 4 Volumina haben würde.

Noch muss ich hinzufügen, dass das letztere Product einen sehr angenehmen aromatischen Geruch hat, der deutlich von dem Geruch nach faulendem Kohl und verändertem Terpentinöl verschieden ist, welcher den ersten zwei Kohlenwasserstoffen eigen ist; es ist daher evident, dass er ein von den zwei andern sehr verschiedener Körper ist.

Anfangs verdoppelt sich also das Atom des Kohlenwasserstoffes, hierauf vervierfacht es sich, und der Siedepunct steigt, wie sich erwarten lässt, nach und nach. Es fragt sich nun, durch welche Ursachen diese Erscheinungen entstehen. Ich habe sie bei den wasserentziehenden Agentien beobachtet; aber es schien mir, als wenn die fortdauernde Anwendung der Wärme weit entfernt wäre, indifferent zu sein. Vielleicht ist das Chlorzink nur vorhanden, um Kohlenwasserstoff zu erzeugen, und der Wärme allein muss man die Condensationserscheinungen zuschreiben, von denen die anorganische Chemie so viele Beispiele darbietet. Die Wissenschaft kennt bereits eine grosse Anzahl Kohlenwasserstoffe, für die bei jedem der Siedepunct so angegeben ist, wie ich ihn bei dem Amylen zu finden hoffte. Ohne zu weit in den Voraussetzungen zu gehen, scheint es mir wahrscheinlich, dass sich viele unter ihnen, sobald man mit grössern Quantitäten arbeiten könnte, als Gemische der eben beschriebenen zeigen würden, und dass die Art der angeführten Atomencondensation eine allgemeine Erscheinung ist.

Jetzt entsteht noch die Frage: welchen von diesen Kohlenwasserstoffen, mit einfachem, doppeltem oder vierfachem Atomgewicht, halten wir für analog mit dem ölbildenden Gas? Die Antwort ist leicht. Der flüchtigste Kohlenwasserstoff stellt sich am meisten als dem ölbildenden Gase analog heraus; er bildet sich unter denselben Umständen wie dieser und besonders durch eine einfache Reaction, die ich hier anführen muss.

Das ölbildende Gas entwickelt sich bekanntlich in dem Falle, wo der Alkohol nicht nur eine Atomenzerlegung, sondern eine Radicalzersetzung erleidet; Dumas und Stass haben jedoch die interessante Beobachtung gemacht, dass sich dieses Gas auch bei der Behandlung von Chlorwasserstoffäther mit kaustischem Kalk erzeugt, wobei Chlorwasserstoffsäure und Doppelt-Kohlenwasserstoff entstehen. Der Chlorwasserstoffamyläther, derselben Einwirkung ausgesetzt, erleidet eine ähnliche Zersetzung, und man erhält so den flüchtigsten der drei Kohlenwasserstoffe, dessen Dampf dasselbe specifische Gewicht besitzt wie der Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Trotz meiner Abneigung, bereits angenommene Benennungen zu ändern und die Sprache mit langweiligen Synonymen anzufüllen, meine ich doch, dass es besser sein würde, diesem

Kohlenwasserstoffe den Namen *Amylen* zu geben, während man die Kohlenwasserstoffe, die bei 160 bis 300 Grad sieden, mit den Namen *Paramylen* und *Metamylen* belegen könnte. Ich glaube, dass die Chemiker, gleich mir, finden werden, dass es zweckmässig ist, für künftig diese Benennungen anzunehmen.

Wenn der flüchtigste Kohlenwasserstoff das Analogon des ölbildenden Gases ist, so fragt es sich: was sind die andern? Offenbar die analogen Verbindungen der Körper, welche vom Doppelt-Kohlenwasserstoff herzurühren scheinen, der Oele, die unter dem Namen *süsse Weinöle* bekannt sind und von mehreren Chemikern, besonders von Hennel, Sérullas, Dumas, Regnault, Masson und Marchand untersucht wurden, nichtsdestoweniger aber einer der unbekanntesten Puncte der Geschichte des Alkohols sind, zu dessen Aufklärung das Studium des Amylalkohols jedoch beitragen kann.

Bis jetzt sind einige Körper, die mit dem Namen *süsse Weinöle* belegt sind, dadurch charakterisirt, dass sie in nur geringen Mengen erzeugt werden. Von zwei Oelen, die Masson bei der Aetherbildung durch Chlorzink erhielt und denen er eine Zusammensetzung beilegte, welche nicht der des Kohlenwasserstoffes entsprach, wurde das flüchtigste, welches er durch Waschen mit Schwefelsäure isolirte, in sehr kleiner Menge erhalten, obgleich Masson mit sehr beträchtlichen Mengen Alkohol arbeitete.

Andererseits hat Marchand unter dem Namen *Aetherol* eine sehr flüchtige, wie Sauerkraut riechende Substanz beschrieben, welche er durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalk erhielt; aber 10 Pfund dieses Salzes lieferten ihm nicht genug, durch die Analyse seine Zusammensetzung zu bestimmen. Ich frage nun, kann man hierin etwas Anderes als zufällige Producte erblicken, die durch einen fremden Stoff im angewandten Alkohol entstanden?

Ohne zu verneinen, dass der Doppelt-Kohlenwasserstoff nicht fähig sei, diese Condensationen zu erleiden, welche das Amylen zeigt, und dass er also nicht der Ursprung einiger dieser Kohlenwasserstoffe sein könne, welche so viel Verwirrung in diesen Theil der Geschichte der Wissenschaft gebracht haben, bin ich jedoch nicht weniger geneigt zu glauben, dass es hauptsächlich die Gegenwart von Amylalkohol in dem Alkohol ist, welcher man sie zuschreiben muss.

Wenn man übrigens bedenkt, dass das von Masson erhaltene nicht flüchtige Oel sich in Schwefelsäure löst, die dadurch roth gefärbt wird, wie es die weniger flüchtigen Producte thun, die ich mit Amylalkohol und Chlorzink erhielt; wenn man hierzu die Beobachtung fügt, dass das Aetherol von Marchand beinahe denselben Siedepunct und jenen Geruch besitzt, den ich für das Amylen angab, so wird man, wie mir scheint, geneigt sein, diese Meinung zu theilen.

Zur Bestätigung dieser Ansicht gereicht es, dass es Masson, als er versuchte, diese süssen Oele darzustellen, wozu er Alkohol, der einmal mit Chlorzink behandelt worden war, anwandte, nicht mehr gelang, mit dieser so gereinigten Substanz seine ersten Resultate zu erhalten.

Die Gegenwart des Amylalkohols in allen gewöhnlichen Alkoholen wird *a priori* nicht bezweifelt werden, wenn man bedenkt, dass er ein stetes Product der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten ist. Man weiss übrigens, dass viele Sorten gutschmeckender Alkohole des Handels eine milchige Trübung geben, wenn man sie destillirt und den schwach alkoholischen Rückstand in der Retorte mit Wasser verdünnt; eine Erscheinung, die wahrscheinlich noch deutlicher werden würde, wenn man die Entfernung der Alkoholdämpfe besser bewerkstelligte, wie diess die vervollkommneten Apparate im Grossen erlauben würden.

Die Gegenwart des Amylalkohols in gewöhnlichem Alkohol in geringer Menge, wie er sich gewöhnlich findet, übt übrigens nur wenig Einfluss auf den Geschmack aus, und dieser Ursache darf man nicht die Preiserniedrigung zuschreiben, die der schlechte Geschmack dieser Flüssigkeit bestimmt. Die wahre Ursache dieser Herabsetzung des Preises ist der Oenanthäther, von dem eine kleine Menge einem grossem Theile gutschmeckenden Alkohols den stärksten Geschmack des Branntweins aus Trestern mittheilen kann.

Trotz seines scharfen Geschmacks und seines wenig angenehmen Geruchs wird der Oenanthäther unter gewissen Umständen angewandt, um einigen Branntweinen von noch schlechterem Geschmack als dem des Tresternbranntweins eine Art von Blume mitzutheilen. Man fängt sogar an, in Deutschland davon Gebrauch zu machen, so dass derselbe Körper, dort als Aroma angewandt,

um den Ursprung des Getreidebranntweins zu verdecken, hier den gutschmeckenden Alkohol schlechtschmeckend macht.

Ungeachtet dieser Benennung Oenanthäther, würde man in der That Unrecht thun, anzunehmen, dass dieser Aether die Ursache des eigenthümlichen Geschmackes ist, der den Weinen das Bouquet und den Branntweinen gewisser Gewächse die Eigenschaften giebt, welche sie gesucht machen. Ich habe ein eigenthümliches Oel gehabt, welches aus Cognac dargestellt war und grossen Mengen Alkohol den ihm eigenthümlichen Geschmack mittheilen konnte. Ich hätte diese Substanz, die nicht Oenanthäther war, gern analysirt; aber der Destillateur, der sie zur Verbesserung einiger Producte benutzte, wollte nichts davon opfern.

Ohne auf den Grund der Atomengruppirung und irgend eine Ansicht, welche man sich von der wahren Constitution eines Alkohols macht, einzugehen, so ist es doch merkwürdig, Körper von so verschiedenem Aeussern als Weinalkohol und Amylalkohol so ähnliche, ja fast möcht' ich sagen identische Erscheinungen geben zu sehen.

Ich will kurz die hauptsächlichsten Thatsachen, die in dieser Abhandlung enthalten sind, wiederholen.

Das Fuselöl von Tresternbranntwein ist eine zusammengesetzte Substanz; sie enthält Oenanthäther und Amylalkohol. Dieser Alkohol scheint ein stetes Product der geistigen Gährung zu sein; es ist in jedem Alkohol des Handels in grösserer oder kleinerer Menge enthalten. Gewisse Producte, die unter dem Namen *süsse Weinöle* bekannt sind, scheinen demselben ihren Ursprung zu verdanken. Seine Oxydationsproducte erklären den Geschmack einiger Branntweine, den ganz besondern Geruch des faulenden Ludder und den Geschmack gewisser Käse während einer sehr vorgeschrittenen Gährung. Der in diesem Alkohol enthaltene Kohlenwasserstoff kann durch Wärme unter Einfluss von wasserentziehenden Agentien verschiedene Condensationen erleiden, wodurch er ein doppeltes und vierfaches Atomgewicht erhält. Die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali auf Chlorwasserstoffäther bietet ein rationelles Mittel dar, den einfachen Aether eines gegebenen Alkohols zu erhalten.

Aus diesem Amylalkohol lassen sich zahlreiche Verbindungen darstellen; die Reihe von Körpern, die er erzeugen kann, wird

nahe so vollständig sein wie die der Verbindungen des gewöhnlichen Alkohols, wie die Auffindung von vierzehn neuen Verbindungen beweist, die in dieser Abhandlung und folgender Tabelle angeführt sind:

	Formel.	Dampf-volum.
Amyläther	$C_{10}H_{11}O$	2 Vol.
Schwefelwasserstoffamyläther	$C_{10}H_{11}S$	2 -
Amylmercaptan	$C_{10}H_{12}S_2$	4 -
Cyanwasserstoffamyläther	$C_{10}H_{11}Cy$	4 -
xanthamylsaures Kali	$2CS_2+C_{10}H_{11}O, KO$	
amyloxalsaurer Kalk	$2C_2O_3+C_{10}H_{11}O, CaO+2HO$	
amyloxalsaures Silberoxyd	$2C_2O_3+C_{10}H_{11}O, AgO$	
amylweinsaures Silberoxyd	$C_8H_4O_{10}+C_{10}H_{11}O, AgO$	
Amyloxaläther	$C_2O_3+C_{10}H_{11}O$	2 -
Oxamylan (oxaminsaures Amyl)	$C_4O_5N_2H_2+C_{10}H_{11}O$	
Amylbaldrianäther	$C_{10}H_9O_3+C_{10}H_{11}O$	4 -
amylsalpetrigsaurer Aether	$NO_3+C_{10}H_{11}O$	4 -
Amylen	$C_{10}H_{10}$	4 -
Metamylen	$C_{40}H_{40}$	4 -

XI.

Bemerkungen zu Mulder's Untersuchungen über Modersubstanzen und Ackererde.

Von

R. Hermann.

Man hat mir von verschiedenen Seiten den Vorwurf gemacht, dass meine Untersuchungen über den Moder in mancher Hinsicht von denen Mulder's abwichen. Mulder selbst bezeichnet meine Arbeiten an mehreren Stellen seiner Schriften als unrichtig und ungenau. Es sei mir daher erlaubt, zu prüfen, woher jener Mangel an Uebereinstimmung kommt.

Zuerst muss ich bemerken, dass wir in der Hauptsache ganz gut übereinstimmen. Gemeinschaftlich fanden wir, dass bei der Fäulniss vegetabilischer Stoffe stickstoffhaltige Modersubstanzen gebildet würden, die sich bei fortschreitender Oxydation in Quellsäuren umwandeln; gemeinschaftlich sind wir der Ansicht, dass dabei Ammoniak aus dem Stickstoffe der Luft entstehe und dass diese Ammoniak-Erzeugung, verbunden mit der Bildung löslicher, von den Pflanzen absorbirbarer Modersalze, ein wesentliches, bisher zu wenig wissenschaftlich gewürdigtes oder gar bestrittenes Moment bei der Ernährung der Pflanzen und der Theorie der Düngung bilde. Ich fühle mich Mulder verpflichtet, dass er diese von mir zuerst ausgesprochenen Ansichten durch seine Autorität unterstützt hat, zu einer Zeit, wo der Stand der Wissenschaft ihrer Verbreitung so ungünstig war.

Weniger erfreulich sind die grossen Abweichungen unserer Ansichten in Betreff der elementaren Zusammensetzung der Modersäuren und ihrer chemischen Constitution. Diese Abweichungen haben ihren Grund in folgenden Ursachen:

1) Dass Mulder die Sättigungs-Capacität der Modersäuren durch Ammoniak, ich dagegen durch kohlensaures Kali bestimmte;

2) dass er dieselben vor ihrer Analyse bei verschiedenen Wärmegraden trocknete, die er nach Umständen bis 195° steigerte; während ich dieselben stets bei derselben Temperatur von 100° trocknete;

3) dass Mulder den Stickstoffgehalt der Modersubstanzen als Ammoniak berechnete, während ich glaube, dass er Sauerstoff substituirt;

4) dass Mulder viele Modersubstanzen mit anderen Namen bezeichnet als ich.

Ad 1. Mulder selbst bemerkt, dass, wenn er Zuckerhumussäure mit Kali sättigte, er eine andere Sättigungs-Capacität bekam, als wenn er dieselbe in Ammoniak löste und das überschüssige Ammoniak durch Eintrocknen entfernte. Im ersten Falle stimmte ihre Sättigungs-Capacität mit der von Malaguti und mir gefundenen überein; auf 1 Atom Basis kam eine Menge Säure, die 30 Atome Kohlenstoff enthielt, während im Ammoniaksalze eine Menge Säure enthalten war, die auf 1 Atom Ammoniak 40 Atome Kohlenstoff enthielt. Es entsteht jetzt die Frage: welches von den beiden Salzen muss als das neutrale betrachtet wer-

den? Bei der Leichtigkeit, mit der die Ammoniaksalze beim Eindampfen Ammoniak verlieren und sauer werden, kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Mulder saure Salze unter Händen hatte und dass er deshalb das Atomgewicht der Modersäuren zu hoch angegeben hat. Hierzu kommt noch ein anderer Umstand, dessen Mulder nicht erwähnt. Wenn man nämlich Zuckerhumussäure in Ammoniak löst und die Lösung unter Luftzutritt verdunstet, so bleibt ein Rückstand, der eine grosse Menge quellsaures Ammoniak enthält, welches sich natürlich den Verbindungen beimengt, die man mit dem so dargestellten Ammoniaksalze erzeugt.

Löst man dagegen Zuckerhumussäure in fixen Aetzalkalien, so erfolgt eine Katalyse anderer Art. Die Zuckerhumussäure verliert Wasser und verwandelt sich in Torfsatzsäure, eine Modersäure, die nicht mehr durch Essigsäure niedergeschlagen wird, sondern die Essigsäure aus ihren Salzen austreibt. Holzhumussäure erleidet durch die genannten Einflüsse ganz ähnliche Veränderungen, nur bei weitem langsamer als Zuckerhumussäure.

Nur wenn man sich zur Lösung der Humussäuren der kohlensauren Alkalien bedient, bleiben sie unverändert und behalten ihre Eigenschaft, durch Essigsäure gefällt zu werden, vollständig bei. Aus diesem Grunde habe ich mich zur Darstellung der Modersalze stets des kohlensauren Kali's bedient und die Neutralität der Salze dadurch herzustellen gesucht, dass ich verdünnte Lösungen von kohlensaurem Kali mit überschüssigen Modersäuren aufkochte, die Lösung von den überschüssigen Modersäuren abfiltrirte und mit verschiedenen neutralen Erd- und Metall-Salzen niederschlug.

Ad 2. Mulder hat eben so gut als ich bemerkt, dass bei gleichen Temperaturen getrocknete Modersäuren verschiedene Zusammensetzung haben; ihm eigenthümlich ist aber das Verfahren, dieselben, zur Herstellung einer Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, verschiedenen, bis zu 195° erhöhten Temperaturen auszusetzen. Es wundert mich, dass Mulder niemals den Einfall gehabt hat, nachzusehen, was aus seinen so stark erhitzten Modersubstanzen geworden ist. Ich habe Holzhumussäure im Oelbade bis 150° C. erhitzt und sie bei dieser Temperatur einem Strome trockner Luft so lange ausgesetzt, als sie noch an Gewicht verlor. Die so behandelte Holzhumussäure hatte sich in 3 ver-

schiedene Stoffe verwandelt und eine Zusammensetzung angenommen, die grosse Aehnlichkeit mit manchen Arten von Braunkohle hatte. Mit Natronlösung behandelt, blieben 60 Proc. Torfsatzkohle ungelöst. In der alkalischen Lösung brachte Essigsäure gar keinen Niederschlag hervor; dagegen fällte essigsaures Kupferoxyd 25 Proc. Torfsatzsäure. Nach Zusatz von Ammoniak und Uebersättigung damit entstand kein Niederschlag von Quellsäure, dagegen brachte basisch-essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von 15 Proc. Humusextract hervor. Würde man obige bei 150° getrocknete Holzhumussäure analysiren, so würden die erhaltenen Resultate keineswegs der Zusammensetzung von trockner Holzhumussäure entsprechen, sondern der eines nach den oben angegebenen Proportionen zusammengesetzten Gemenges von Torfsatzkohle, Torfsatzsäure und Humusextract. Vergleicht man die Zusammensetzung, die ich von diesen Substanzen angegeben habe, mit Mulder's Analyse der Huminsäure, so wird man eine grosse Uebereinstimmung finden.

Ad 3. Dass bei der Fäulniss des Holzes aus der Luft Stickstoff aufgenommen werde und dass dabei stickstoffhaltige Modersubstanzen entstehen, ist gegenwärtig wohl keinem Zweifel mehr unterworfen. Nur über die Art, wie diese Verbindung erfolge, und über die Rolle, welche der Stickstoff in diesen Verbindungen spiele, sind die Ansichten verschieden. So schreibt z. B. Mulder die Formeln einiger stickstoffhaltiger Modersubstanzen, die er durch Natron aus verschiedenen Arten von Ackererde ausgezogen und mit Schwefelsäure niedergeschlagen hatte:

$$a)\ C_{40}H_{24}O_{14} + 2N_2H_6 + 2\dot{H}.$$

$$b)\ C_{40}H_{24}O_{12} + 2N_2H_6 + 5\dot{H}.$$

Er betrachtete also *a*) als basisch-geïnsaures, *b*) dagegen als basisch-huminsaures Ammoniak. Nun lässt sich allerdings fragen: ob es möglich sei, dass auf die erwähnte Weise durch Schwefelsäure basische Ammoniaksalze niedergeschlagen werden können, und wie es kommt, dass diese Verbindungen mit 2 At. Ammoniak unlöslich sind, während dieselben Modersäuren schon mit 1 At. Ammoniak leicht lösliche Salze geben?

Mulder's Ammoniak-Theorie enthält so viel Widersprüche, dass ich mich unmöglich mit ihr befreunden kann. Dass übrigens das Ammoniak bei der Bildung stickstoffhaltiger Modersubstanzen das vermittelnde Glied bilde, scheint mir sehr wahrscheinlich;

für's Beste halte ich es jedoch, mit einer Theorie dieser Erscheinungen noch zu warten, bis fortgesetzte Untersuchungen den Gegenstand besser aufgeklärt haben werden.

Ad 4. Mulder nimmt die Existenz folgender einfacher Modersubstanzen an:

1) Ulminsäure $= C_{40} H_{28} O_{12}$.
2) Huminsäure $= C_{40} H_{24} O_{12}$.
3) Geïnsäure $= C_{40} H_{24} O_{14}$.
4) Quellsatzsäure $= C_{48} H_{24} O_{24}$.
5) Quellsäure $= C_{24} H_{24} O_{16}$.
6) Ulmin $= C_{40} H_{28} O_{12}$.
7) Humin $= C_{40} H_{24} O_{12}$.

Ulminsäure und Huminsäure erzeugte Mulder durch Einwirkung von Wärme auf ein Gemenge von Zuckerlösung mit Schwefelsäure. Ulminsäure soll sich bei einer Temperatur bilden, die dem Kochpuncte der Flüssigkeit nahe liegt, ohne ihn zu erreichen; Huminsäure dagegen durch Kochen dieser Flüssigkeit. Von unterscheidenden Kennzeichen beider Säuren führt Mulder nichts weiter an, als dass die Ulminsäure braun, die Huminsäure dagegen schwarzbraun gefärbt sei.

Auch ich habe bemerkt, dass beim Kochen saurer Zuckerlösungen anfänglich eine zimmtbraun gefärbte Modersubstanz gebildet werde, die bei längerer Einwirkung der Wärme dunkelbraun wird. Doch habe ich keinen andern Unterschied, weder in der Zusammensetzung, noch in der Sättigungs-Capacität, noch in andern Eigenschaften dieser braunen und schwarzbraunen Modersäuren bemerken können, als den, dass sie bei verschiedener Bereitung bald Stickstoff enthalten, bald keinen. Ihre verschiedene Farbe scheint mir nur eine Folge eines verschiedenen Aggregat-Zustandes zu sein. Mulder's Ulminsäure und Huminsäure sind identisch mit meiner Anitrohumussäure und Zuckerhumussäure. Der geringere Wassergehalt der beiden Mulder'schen Säuren und der überwiegende Wasserstoffgehalt seiner Ulminsäure sind eine Folge der Zersetzung, die beide bei der hohen Temperatur erlitten haben, der sie Mulder vor ihrer Analyse ausgesetzt hat. Mulder selbst bemerkt, dass seine Ulminsäure bei der Erhitzung Ameisensäure entwickelt und dass die Bildung dieser Säure bei einer Temperatur von 165° aufgehört hätte. Andere Modersubstanzen entwickeln bei der Erhitzung über 100°

Kohlensäure, andere Essigsäure, alle aber geben Wasser und verwandeln sich dabei, wie ich schon oben nachgewiesen habe, in ein Braunkohlen ähnliches Gemenge ganz verschiedener Modersubstanzen.

Geïusäure bereitete Mulder durch Digestion der Dammerde mit Natronlösung und Fällen mit Schwefelsäure. Da aber die Dammerde verschiedene Arten von Modersäuren und Quellsäuren enthält, so ist ein so erzeugter Niederschlag gewöhnlich ein Gemenge von Holzhumussäure, Torfsatzsäure und Quellsäuren. Mulder's Geïnsäure ist also offenbar ein Gemenge sehr verschiedener Substanzen. Ihr überwiegender Sauerstoff-Gehalt deutet auf eine starke Beimengung von Quellsäuren.

Auch scheint es Mulder entgangen zu sein, dass die im faulen Holze enthaltene Art von Humussäure, die Holzhumussäure, eine ganz andere Sättigungs-Capacität besitzt als die durch Kochen von saurer Zuckerlösung erhaltene Art, die Zuckerhumussäure, und dass die Holzhumussäure durch Kochen ihre Sättigungs-Capacität verändert und sich in Metahumussäure umwandelt. Alle drei Arten sind übrigens quantitativ und qualitativ gleich zusammengesetzt. Ihre verschiedene Sättigungs-Capacität beweist aber, dass sie verschiedene Atomgewichte besitzen, dass sie mithin als drei polymerische Modificationen der Humussäure betrachtet werden müssen.

Die Modersatzsäuren scheint Mulder gar nicht zu kennen. Er sagt, dass die Löslichkeit mancher Modersubstanzen in Essigsäure und essigsauren Alkalien eine zufällige Eigenschaft sei, dass dieselbe den natürlichen Modersäuren zukomme, während sie den künstlich dargestellten fehle!

Dass die in Essigsäure löslichen Modersäuren eine andere Sättigungs-Capacität und eine andere Zusammensetzung besitzen als die in Essigsäure unlöslichen, ist Mulder bei der ihm eigenthümlichen Untersuchungsweise natürlich ganz entgangen. Eben so kennt Mulder das Humusextract nicht. Mit diesem Namen bezeichnet er nämlich das Gemenge von modersauren und quellsauren Salzen, welches Wasser aus Dammerde auszieht. In seiner physiologischen Chemie sagt er S. 153 ausdrücklich: „Wenn man Ackererde mit Wasser auslaugt, so erhält man eine Menge Salze aufgelöst. Diese Salze sind: Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorammonium und Ver-

bindungen der Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Humussäure mit den genannten Basen. Man nennt sie insgesammt Humusextract.“ Dass aber bei der Fäulniss des Holzes neben Holzhumussäure ein eigenthümlicher Extractivstoff, den ich Humusextract genannt habe und der sich von den Modersäuren durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser, von den Quellsäuren dagegen dadurch unterscheidet, dass er nicht durch essigsaures Kupferoxyd, auch nicht nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak, dagegen durch basisch-essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen werde, scheint Mulder unbekannt geblieben zu sein.

Welches Vertrauen daher Mulder's Analysen von Ackererde, in denen er so wesentliche Bestandtheile, wie die Modersatzsäuren und das Humusextract, übersehen hat, verdienen, brauche ich nicht näher zu beleuchten.

Mulder irrt sich, wenn er sagt, dass er der Erste sei, welcher die Quellsäuren analysirt hätte. Ich habe ihre Untersuchungen schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht.

Mulder's Quellsatzsäure ist identisch mit meiner Humusquellsäure. Seine Quellsäure ist meine Torfquellsäure. Die Oxykrensäure scheint Mulder nicht beobachtet zu haben.

Der Theil meiner Untersuchungen, welcher mit Recht die meisten Vorurtheile gegen ihre Richtigkeit angeregt hat, sind die ungeraden Zahlen von Stickstoff-Atomen, die ich in den Modersäuren gefunden habe. Diese ungeraden Zahlen 3, 5, 7 ergeben sich, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass beim Kochen verdünnter Lösungen von kohlensaurem Kali mit überschüssigen Modersäuren *neutrale* Salze gelöst werden. Es scheint mir jedoch gegenwärtig wahrscheinlicher, dass sich hierbei saure Salze aus 3 Atomen Säure und 2 Atomen Basis bilden, während beim Lösen derselben in Ammoniak und Abdampfen zur Trockne saure Salze mit 2 At. Säure und 1 At. Basis entstehen. Die neutralen Verbindungen der Modersäuren wären also bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Aus den Proportionen der Stickstoff-Atome und der Kohlenstoff-Atome in den beiden sauren Salzen, nämlich 4:3 und 40:30, wird es aber sehr wahrscheinlich, dass die neutralen Salze dieser Säuren 2 At. Stickstoff und 20 At. Kohlenstoff enthalten dürften. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sich *die* Formeln der Modersäuren wie folgt feststellen werden:

Anitrohumussäure = $C^{20} H_{20} O_{10}$.
Zuckerhumussäure = $C_{20} H_{20} O_8 N_2$.
Torfsatzsäure = $C_{20} H_{16} O_6 N_2$.
Anitrosatzsäure = $C_{20} H_{16} O_8$.

Die Sättigungs-Capacitäten der Holzhumussäure und der Metahumussäure würden dagegen, wenn man von der erwähnten Voraussetzung ausgeht, von mir unrichtig angegeben worden sein. Es wäre diess übrigens ein sehr verzeihlicher Fehler, indem sich die Sättigungs-Capacität der Holzhumussäure so zu sagen unter den Händen verändert. Es genügt, dieselbe bis 80° R. zu erwärmen, um sie in Metahumussäure umzuwandeln, und doch lässt sich kohlensaures Kali nicht anders mit Humussäure sättigen, als wenn man die Flüssigkeit zum Kochen bringt.

Es ist wahrscheinlich, dass die Formeln beider Säuren folgende sind:

Metahumussäure = $C_{40} H_{40} O_{16} N_4$.
Holzhumussäure = $C_{60} H_{60} O_{24} N_6$.

Die Aufsuchung der neutralen Verbindungen der Modersäuren und die definitive Feststellung ihrer Atomgewichte bleibt demnach eine noch zu lösende Aufgabe.

XII.

Ueber Respiration der Pflanzenblätter.

Von

Dr. *C. C. Grischow.*

Die in der That höchst merkwürdigen Wechselwirkungen zwischen Pflanzenblättern und atmosphärischer Luft, vorzugsweise diejenigen, welche unter dem Einflusse des Sonnenlichtes stattfinden, bestimmten mich schon vor langer Zeit zu eigenen Forschungen, um Aufklärung zu erlangen über eine nicht geringe Anzahl von Widersprüchen, in welche dazumal derjenige verwickelt wurde, der die bezüglichen Schriftsteller studirte. Dass es mir gelungen, die Ursachen erheblicher Widersprüche und falscher Behauptungen *aufzu*decken, davon zeugen noch heute

die in meinen „*Beiträgen zur chemischen Kenntniss des Pflanzenlebens.* Leipzig 1819“ niedergelegten Thatsachen, die ich, kurz zusammengefasst, auf Veranlassung der Herausgeber des Jahrbuchs der Chemie und Physik (Schweigger und Meinecke) auch durch diese Zeitschrift, I. Bd. S. 449 u. f., veröffentlicht habe.

Die nächste Veranlassung zu dieser Abhandlung ist eine jüngst erschienene Schrift *), worin, auf Folgerungen aus neuen Versuchen über die Respiration der Pflanzen, so sinnreiche wie gewagte Hypothesen über die nächsten Vorgänge bei der Ernährungsthätigkeit der Pflanzen erbaut sind.

In diesen Versuchen wurden Pflanzenblätter unter verschiedenen Flüssigkeiten, vorzugsweise unter gekochtem destillirtem oder Regenwasser, welches zuvor mit mancherlei Substanzen versetzt worden, dem Sonnenlichte ausgesetzt. Unter solchem mit Mineralsäuren, Pflanzensäuren, sauren pflanzensauren Salzen, Zucker, Milchzucker, Dammerdeauszug u. dgl. m. vermischten Wasser haben die Blätter nicht nur reines Sauerstoffgas entwickelt, sondern die Säuren, selbst die Salze, sollen dabei zum Verschwinden gebracht sein. Durch Salze, vorzüglich Salmiak und Salpeter, soll die Sauerstoffaushauchung sehr befördert worden sein.

Eine genauere Beobachtung des Verlaufs der Erscheinungen bei der Sauerstoffaushauchung aus den assimilirbaren Nahrungsstoffen der Pflanzen hat angeblich gezeigt, dass die Pflanzen solche Stoffe niemals unverändert einsaugen, sondern auf diese ähnlich einwirken, wie der Magen und Darmcanal der Thiere auf die Speisen. Die Pflanzenblätter, in Wasser liegend, worin Rohrzucker oder Milchzucker gelöst, haben jenen zunächst in Traubenzucker, demnächst, eben so wie den Milchzucker — in Stärkegummi verwandelt, nicht minder inzwischen den Milchzucker in Milchsäure, und diese wiederum unter Entbindung von Sauerstoffgas zersetzt.

Obigen neuen Versuchen entnahm der Verfasser unter andern auch noch folgende Schlüsse:

---

*) Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung. Mit Aussicht zu einer Agriculturphysiologie. Von Dr. C. H. Schultz, ord. Professor a. d. Universität zu Berlin. 1844.

Die Blätter bilden unter gekochtem destillirtem Wasser im Finstern eine Menge Kohlensäure, die sich luftförmig über dem Wasser sammelt *).

Dass die Pflanzen auch ohne eingenommene Kohlensäure Sauerstoffluft aushauchen können, sei keine Frage; sei aber jene nicht die Quelle des ausgehauchten Sauerstoffgases, so müssen sich andere Stoffe in der Pflanze finden, die es entwickeln. Die grünen Pflanzentheile sollen sämmtlich die Fähigkeit besitzen, die meisten vegetabilischen und mineralischen Säuren zu zersetzen, und diese wiederum besonders es sein, aus welchen jene Pflanzentheile das Sauerstoffgas im Lichte entwickeln, während im gewöhnlichen Laufe sehr wenig oder gar keine Kohlensäure zersetzt werde.

Man wird mir zugeben müssen, dass diese Thatsachen und Urtheile sehr auffallend, ja ungemein überraschend sind, und dass sie, wenn wahrhaft begründet, von grosser Wichtigkeit sein würden, wenn aber unrichtig, nicht früh genug über den Haufen geworfen werden können. Da hier Versuchserfolge wie Folgerungen denjenigen, die ich in dieser Angelegenheit vorlängst beschrieb, geradehin widersprechen, da überdiess diese Folgerungen einer vormals bestandenen Verwirrung auf glänzende Weise erheblichen Vorschub leisten, so mag hier die Beschreibung einiger auf's Neue von mir ausgeführten Versuche mit ihren Erfolgen Zeugniss geben von dem, was in dieser Sache wahr und zuverlässig ist. Ich wähle dabei solche aus, die mit Leichtigkeit zu wiederholen sind, und über die hier in Betracht kommenden Wahrheiten, hoffentlich auch von meinem geistreichen Gegner, unzweifelhaft erfunden werden müssen.

Um Täuschungen durch das zur Umhüllung der hier der Beobachtung zu unterwerfenden Blätter zu verwendende Wasser nicht ausgesetzt zu sein, wurde destillirtes Wasser zum Sieden erhitzt, nach etwa halbstündigem lebhaftem Wallen siedendheiss in einen Glaskolben gefüllt und dieser, durchaus gefüllt, mit seiner Mündung sofort in eine Schale mit Quecksilber gestellt.

---

*) Ist hier von durch Respiration lebender Pflanzenblätter hervorgebrachter Kohlensäureluft die Rede, so ist die Behauptung durchaus unrichtig. Gilt sie der Luftentwickelung aus abgestorbenen oder absterbenden — verwesenden — Blättern, so darf ich versichern, dass auch das Sonnenlicht nicht wesentlich ändernd, wohl aber beschleunigend wirke.

Diess so unter Ausschluss der atmosphärischen Luft erkaltete Wasser ward am folgenden Tage zu den Versuchen genommen. Die Nothwendigkeit der Anwendung eines auf diese und noch andere Weise hergestellten, möglichst luftfreien Wassers zu den hier in Betracht stehenden Versuchen habe ich a. a. O. umständlich beredet.

1) In eine dünnwandige weisse Glasglocke, welche 74 Loth Wasser fassen konnte, wurden 35 Gran (N. Arzneigewicht) Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht hineingegossen. Nach dem Anfüllen mit obgedachtem destillirtem (gekochtem) Wasser, welches nun also ungefähr $\frac{1}{500}$ Salzsäure enthielt, wurden jetzt theils beblätterte Zweige, theils Blätter von *Ligustrum vulg.*, *Syringa vulg.*, *Cytisus Laburn.*, *Junip. Sabina* und *Polygon. Persicar.*, zusammen an Gewicht reichlich 1 Loth, hineingebracht, nachdem sie zuvor, mindestens eine halbe Stunde über, in eine Schale voll desselben gestern gekochten destillirten Wassers gelegt und durch Rütteln und Rühren wie leises Pinseln von der anhangenden gemeinen Luft nach Möglichkeit befreit worden. Hierauf ward die Glocke mit einer Glasplatte bedeckt und nach dem Umkehren (in einer Wanne voll destillirten Wassers) in eine Schale gestellt. So mit destillirtem Wasser gesperrt, brachte man die Vorrichtung nun in's Sonnenlicht, welches von Morgens 9 Uhr bis spät Nachmittags fast ununterbrochen darauf wirkte.

Stundenlang hatte das Licht des herrlichen Sommertages schon gewirkt, *ohne dass Luft sich entwickelte.* Nachmittags erst, und zwar nur an der Unterseite der Blätter von *Polyg. Persicar.*, erschienen hier und dort einige winzige Luftbläschen, die aus der Blattsubstanz deutlich nur dort heraustraten, wo und indem in dieselbe das saure Wasser hineindrang, Stellen, die durch das Gesicht leicht zu erkennen waren. Diese Luftbläschen, abgekehrt und gesammelt, würden nur ungefähr den Umfang der verwendeten Salzsäure eingenommen haben und kaum $\frac{1}{12}$ vom Umfange der Blätter. Eine mikrochemische Prüfung zeigte, dass sie Salpeterstoffluft war mit wenig Procenten Sauerstoffluft. Kalkwasser verminderte ihren Umfang nicht, und Schwefelkaliumlösung, zuvor mit Stickgas gesättigt, absorbirte 0,13.

Gegen Abend hatten die Blätter hin und wieder schon gelbliche Flecke bekommen, namentlich die vom Flieder; an mehre-

ren waren auch bereits Stellen vorhanden, wo das Parenchym vom sauren Wasser ganz durchdrungen erschien.

Dieselben Blätter, in demselben sauren Wasser am folgenden Tage der Sonne ausgesetzt, waren (*Juniper. Sabina* ausgenommen) gegen Abend zum Theil über und über fahlgelblich geworden und vom Wasser durchdrungen, ja wahrhaft getödtet.

Vorzugsweise an der Unterseite der Blätter von *Polyg. Persic.*, muthmaasslich aus dem lockern Parenchym, kamen jetzt reichlicher als gestern und, im Maasse des eindringenden Wassers, sehr langsam einzelne Luftblasen hervor, anscheinlich mechanisch nur ausgetrieben, *der Beschaffenheit nach wieder sehr sauerstoffarme gemeine Luft, der Menge nach noch nicht* $\frac{1}{4}$ *des Umfanges der Blätter übersteigend* *).

Wurden nach Art obigen Versuchs andere angestellt, wobei man in den einzelnen Fällen verschiedene viel geringere Mengen Salzsäure zusetzte, so war der Erfolg wesentlich derselbe, nur dass die Blätter weniger oder gar nicht verletzend angegriffen wurden.

2) 95 Gran Rohrzucker nebst 75 Gran Salmiak wurden in 33 Unzen des obgedachten reinen Wassers gelöst und mit der bereits beschriebenen Vorsicht nahe 1 Loth der schon genannten Pflanzenblätter in die krystallklare Flüssigkeit hineingelegt, womit eine weitmündige weisse Flasche völlig angefüllt war. Diese Vorrichtung stand neben der unter 1) beschriebenen im Sonnenlichte. — *Trotz der Gunst des schönen Tages erschien auch keine Blase Luft.*

Am folgenden Tage begann, fast nur bei *Polyg. Persic.*, hier und dort das Eindringen der Flüssigkeit in einzelne Stellen des Zellgewebes und der Höhlen desselben und damit das

---

*) In einem ganz ähnlichen Versuche, dem ich meinen eben beschriebenen nachgebildet, erhielt Schultz (a. a. O. S. 36) aus 40 Unzen des seine Pflanzenblätter umgebenden salzsauren Wassers an einem heitern Tage 5,8 Cb.C. reines Sauerstoffgas. Als Erläuterung ist folgende Bemerkung hinzugefügt. „Die Säure des Wassers verschwindet in dem Maasse, als sich Sauerstoffgas entbindet. Bleibt nach einem ersten Versuche noch eine saure Reaction in dem Wasser zurück, so konnte ich durch von Neuem hineingelegte Blätter im Sonnenschein auch den letzten Ueberrest zum Verschwinden bringen. Nach dem Verschwinden aller Säure sondert sich aus den in das Wasser gelegten Blättern kein Sauerstoffgas mehr aus.“

träge Hervortreten einzelner Luftblasen*). Menge und Beschaffenheit dieser Luft glich der des vorbeschriebenen Versuchs. Von ausgehauchtem Sauerstoffgas konnte die Rede nicht sein.

3) 40 Gran Rohrzucker, in 14 Unzen des mehrgedachten reinen Wassers gelöst, wurden nebst einigen wohlgenässten Blättern von *Querc. Robur*, *Acer Tataric.* u. a. in ein weitmündiges Krystallglas gegeben, das durch dessen Stöpsel und Wasser gesperrt ward. Zwei Tage und Nächte waren bereits vergangen, das Sonnenlicht war inzwischen reichlich und kräftig aufgefallen, die Flüssigkeit noch krystallhell, *aber keine Blase Luft ausgetreten aus den anscheinlich noch ganz gesunden Blättern* **).

Die Erfolge dieser meiner vorstehenden Versuche in wenig Worte zusammenfassend, wird mir zugegeben werden müssen, behaupten zu dürfen, dass lebende Pflanzenblätter unter reinem, auch von Luft freiem Wasser, das geringe Mengen Zucker, Zucker und Salmiak, oder Salzsäure enthält, in einiger Zeit — z. B. in einem Tage — sichtbarlich keinerlei zersetzende Einwirkung auf diese Körper üben, und dass letztere nicht im Geringsten die hier besonders in Betracht liegende Sauerstoffluft-Aushauchung zu bewirken vermögen.

Diess Urtheil darf ich in Folge früherer und jüngst zum Theil wiederholter Versuche dahin verallgemeinern, dass es sich mir bewährt habe, soweit ich Salze und Säuren (mit alleiniger Ausnahme der freien Kohlensäure) und mancherlei andere, sowohl

---

*) Von solchem Eindringen der umhüllenden Flüssigkeit in das Parenchym der Blätter überzeugte ich mich durch folgenden Versuch. Mehrere Blätter des oben unter 1) beschriebenen Versuches wurden, nachdem sie am Abend des ersten Tages aus dem sauren Wasser herausgenommen, in reinstem Wasser wohl gewaschen, und so lange, bis das Waschwasser durch Silbersalpeter nicht im Geringsten mehr getrübt wurde. Nachdem sie hierauf, mit destillirtem Wasser bedeckt, über Nacht gestanden hatten, ward diess Wasser von jenem Salze sehr stark getrübt, während frisch gesammelte Blätter derselben Art, mit demselben Wasser eben so lange bedeckt, diesem die Eigenschaft der Trübung durch jenes Salz nicht mitgetheilt hatten.

**) Aus 40 Unzen eines ähnlichen Zuckerwassers (ohne Salmiak) erhielt Schultz (a. a. O. S. 43) durch Pflanzenblätter am ersten Tage 2,7 Cb.C. sauerstoffreiches Gas, am zweiten Tage durch neue Blätter (aus demselben Wasser), bei einer sprudelnden Gasentwickelung, über 5 Cb.C. Sauerstoffgas; am dritten Tage aus älterem opalisirenden Zuckerwasser (50 Unzen) 9,8 Cb.C. Sauerstoffgas neben 0,4 Cb.C. Kohlensäuregas. Und diese Luftmengen sind noch grösser ausgefallen, wenn dem Zuckerwasser Salmiak oder Salpeter zugesetzt gewesen.

einfache als zusammengesetzte Körper versuchte. Und hieraus folgt denn unmittelbar, dass alle oben erwähnten auffallenden und überraschenden Folgerungen durchaus unbegründet, dass sie übereilte Schlüsse sind aus mangelhaften Versuchen. Noch heute steht fest, *dass Pflanzenblätter Sauerstoffluft im Lichte nur dann entwickeln, wenn freie Kohlensäure in ihrer Umgebung sich befindet.* In der That, lebende Pflanzenblätter sind das untrüglichste Reagens für freie Kohlensäure.

In wieweit sogenannte fleischige Pflanzen eine Ausnahme machen können, und in der Regel sie machen, darüber habe ich in meinen Untersuchungen üb. d. Athm. d. Gew. an mehreren Stellen, z. B. S. 33. 210 geredet.

Ausdrücklich darf ich also unter andern besonders noch hervorheben, dass es ein Irrthum sei, anzunehmen, Blätter, mit reinem Wasser bedeckt, dem z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure u. v. a. zugesetzt worden, vermöchten diese Säuren unter Aushauchung von Sauerstoffluft zu zersetzen und sie sowohl als Salze zum Verschwinden zu bringen. Wahrlich, ein genauer Arbeiter wird in solchen Versuchen, nach Beendigung derselben, bis auf den kleinen unvermeidlichen Verlust, Salz und Säure wohlerhalten wiederfinden. Ueberdiess, das in solchem Falle aus salzsaurem Wasser erhaltene Sauerstoffgas, woher würde diess kommen, da die Säure es nicht enthält? —

Wider den Ausspruch, dass Salze als Reizmittel die Thätigkeit der Sauerstoffaushauchung begünstigen, bedarf es nur der Erinnerung an dasjenige, was ich gegen Ruhland's ähnliche Urtheile schon bewiesen habe, a. a. O. S. 98. 193.

Ich will diese Gelegenheit benutzen, eine merkwürdige Behauptung eines andern Schriftstellers, in Betreff der Sauerstoffentwickelung durch Blätter, näher zu würdigen.

In einer jüngst durch J. W. Draper publicirten Abhandlung über Zersetzung der Kohlensäure und der kohlensauren Alkalien durch das Sonnenlicht*) bemerkt derselbe, dass diese Fundamentalthatsache in der Pflanzenphysiologie noch nicht genau untersucht worden und die in den Büchern darüber vorkommenden Angaben oft durchaus nicht richtig seien. In diesem aus *The*

*) S. dies. Journ. XXXI. S. 21.

Lond., Edinb. and Dublin phil. Mag. Septbr. 1843 übertragenen Aufsatze, worin unter andern ohne befriedigenden Beweis wahrscheinlich gemacht wird, dass das bei Zerlegung der Kohlensäure immer neben dem Sauerstoff ausgehauchte Salpeterstoffgas nicht durch sogenannte Diffusion der im Parenchym der Blätter enthaltenen Luft zufällig zum Vorschein komme, sondern der Zersetzung stickstoffhaltiger Snbstanz im Pflanzensafte zuzuschreiben sei, werden Versuche beschrieben (ohne Angabe der Verhältnissmengen von Wasser, Salz und Blättern), in welchen Grasblätter unter gekochtem destillirtem Wasser, mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt, mit Leichtigkeit das zweite Atom gebundener Kohlensäure zersetzend, sehr sauerstoffreiche Luft entbunden haben. Um noch Erheblicheres zu melden, lasse ich den Verfasser selbst reden; es heisst S. 33: „Ich machte einige Versuche, um zu entdecken, wie viel Sauerstoff auf diese Weise*) aus bekannten Mengen von kohlensaurem Natron entwickelt werden könnte, indem ich es für wahrscheinlich hielt, dass nach der Entfernung und Zersetzung des zweiten Atoms von Kohlensäure der Process aufhören würde. Ich brauche mich nicht in eine nähere Angabe dieser Versuche einzulassen. Als Resultat derselben ergab sich, dass meine Annahme unrichtig war. Der Process ist nicht auf die Entfernung und Zersetzung des zweiten Atoms beschränkt, sondern schreitet vorwärts, *indem das erste Atom selbst auf gleiche Weise zersetzt wird.* Hieraus würde sich ergeben, dass kohlensaures Natron selbst zersetzt werden sollte, und der Versuch bestätigt den Schluss; denn wenn man sich dieses Salzes statt des doppelt-kohlensauren bedient, so erfolgt die Entwickelung des Sauerstoffgases gerade auf dieselbe Weise.“

Hier nun ein paar von mir ausgeführte Versuche, die ich den eben beredeten Draper'schen entgegenstelle.

a) Mit dem oben beschriebenen destillirten, möglichst luftfreien Wasser ward ein weitmündiger weisser Stöpselhafen gefüllt und nun vollkommen kohlensaures Natron zugesetzt; 12976 Gran Wasser enthielten 6,5 Gran dieses Salzes, also nahe $\frac{1}{2000}$. In das völlig angefüllte Glas legte ich nun theils Blätter,

---

*) Es wurde nämlich doppelt-kohlensaures Natron in gekochtem destillirtem Wasser gelöst, Grasblätter hineingelegt und die Vorrichtung dem *Sonnenlichte* ausgesetzt.

theils beblätterte Zweige (von *Cytis. Laburn.*, *Syringa Persica*, *Ligustr. vulg.*, *Poa ann.* und *trivial.*, *Tritic. rep.*, *Bellis perenn.*, *Valeriana rubra*, *Phlox mac.*, *Iris Sibir.* u. a.) in dem Verhältnisse hinein, dass alle mehr oder etwas weniger vom Lichte getroffen werden konnten. Das Abkehren der gemeinen Luft ward wieder mit besonderer Vorsicht auf schon gedachte Art bewerkstelligt. Durch Einschieben des Stöpsels, Umkehren des Glases und theilweises Einsenken in reines Wasser konnte nun diese Vorrichtung sehr bequem gesperrt werden. Sie ward dem Sonnenlichte ausgesetzt. Stundenlang hatte es schon gewirkt: *Luftentwickelung fand nicht statt.* Im Verlaufe des Tages zeigte sich nur hier und dort ein Bläschen: atmosphärische Luft, die aller Sorgfalt ungeachtet nicht entfernt worden war. *Keine Blase Luft an solchen Blättern, an welchen Wasser mit Leichtigkeit zerfliesst.*

b) Der vorstehende Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass man die Pflanzenblätter (theils die schon genannten, theils noch andere) mit Wasser umgab, welches $\frac{1}{500}$ Natron-Bicarbonat — in einem andern Falle 0,001 Kali-Bicarbonat — enthielt. Der nämliche verneinende Erfolg!

c) Derselbe Versuch, mit $\frac{1}{800}$ anderthalb-kohlensaurem Ammoniak statt des Natronsalzes wiederholt, gab eben sowohl denselben Erfolg.

d) Versuch *a* wurde nun aber wiederholt mit dem Unterschiede, dass 5 Gran Natron-Bicarbonat in der einen Hälfte des Wassers gelöst wurden, in der andern dagegen 9 Gran krystallisirte Weinsteinsäure. Durch Vermischen beider Lösungen hatte ich nun eine Flüssigkeit dargestellt, welche freie Kohlensäure enthalten musste. Unter diesem, in Sonnenschein gestellten, extemporirten kohlensauren Wasser begannen die Blätter (die 1,2 Cb.C. Raum einnahmen) sofort und ohne Unterlass stundenlang lebhafte Luftentwickelung, die bei Unterbrechung des Versuchs gegen Abend 3 Cb.C. Luft geliefert hatte, aus Sauerstoffluft bestehend, mit nur 22 Umfangsprocenten Salpeterstoffluft.

Dass in diesem Versuche die Gegenwart des Natrons wie der Weinsteinsäure ohne Einfluss gewesen auf den Erfolg, und die freie Kohlensäure *conditio sine qua non*, davon ist leicht Ueberzeugung zu gewinnen dadurch, dass man das zu verwendende

reine Wasser lediglich mit so viel Kohlensäureluft anschwängert, als im Gegenversuche aus dem Carbonat durch die gewählte zersetzende Säure frei gemacht wird. Ob letztere in mit dem Carbonat genau gleichwerthiger oder etwas überschüssiger Menge zugefügt worden, auch das erschien mir ohne bemerkbaren Einfluss auf den Erfolg.

Es zeigen also auch diese Versuche, dass Blätter unter Wasser mit alkalischen Carbonaten und Bicarbonaten im Sonnenlichte kein Sauerstoffgas, überhaupt keine Luft hervorbringen, dass solches aber sofort geschehe, sobald die gebundene Kohlensäure der Flüssigkeit in Freiheit gesetzt worden.

Woher nun aber so viel und so grosse Irrthümer oder Fehlschlüsse bei allen jenen Versuchen, deren Würdigung ich hier mir herausnahm? — Sie beruhen offenbar grösstentheils auf Nichtkenntniss oder Nichtbeachtung der luftartigen Beimischungen des verwendeten Wassers oder der statt dessen verwendeten Flüssigkeiten, z. B. der Molken, des trüben Zuckerwassers, Brühen u. s. w., die theils absorbirtes Sauerstoffgas, theils — und vorzüglich — Kohlensäure in um so reichlicherer Menge gewisslich enthielten, je ergiebiger in jenen Versuchen die Ausbeute war an im Lichte entwickeltem Sauerstoffgas. Wenn Draper von seinem zu den Versuchen gebrauchten, Natron-Carbonat enthaltenden Wasser ausdrücklich bemerkt, es habe keine andere, namentlich keine gasartige Substanz ausser dem aufgelösten Salze enthalten, so muss ich diese Behauptung für irrig erklären, wenn Grasblätter unter diesem Wasser Sauerstoffluft entwickelt haben; es wäre denn, was freilich wohl kaum anzunehmen, die verwendeten Grasblätter wären ungewöhnlich reich gewesen an Säure, die, zum Theil ausgetreten in das Wasser, Carbonat zersetzt, d. h. Kohlensäure frei gemacht hätte.

XIII.

Entdeckung eines neuen Metalles (Ruthenium).

Schreiben des Prof. ***Claus*** in Kasan an Hrn. ***Hess***.

(*Bulletin de St. Pétersbourg*, *No.* 68.)

Endlich, nach zweijähriger ununterbrochener Arbeit, ist es mir gelungen, das von mir schon früher angekündigte neue Metall in reinem Zustande darzustellen und auf eine einfache Weise aus den Platinrückständen zu ziehen. Ich eile, Sie davon in Kenntniss zu setzen, indem ich Ihnen zugleich einige Angaben über seine merkwürdigen Eigenschaften mittheile. Das Metall habe ich bisher nur als ein schwarzgraues Pulver darstellen können, das bedeutend leichter als das Iridium ist. Es gehört zu der interessanten Gruppe der Platinmetalle, und seine Chloride und Doppelchloride sind denen des Iridiums sehr ähnlich. Die Aehnlichkeit des Kalium-Iridiumchlorids mit dem entsprechenden Salze des neuen Metalles ist so gross, dass Berzelius, dem ich eine Probe davon schickte, mir in einem Briefe erklärte, dass es ein Iridiumsalz sei; allein acht Tage später erhielt ich abermals ein Schreiben von ihm, in welchem er seine frühere Ansicht zurücknimmt und es für das Salz eines ihm unbekannten Metalles hält. Das Metall hat aber so bestimmte und eigenthümliche Charaktere, dass man keinen Zweifel über seine Eigenthümlichkeit hegen kann. Sein höchstes Chlorid hat nämlich eine schön pomeranzengelbrothe Farbe und giebt, mit Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung gefällt, ein schwarzes Oxyd als Niederschlag, während die Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle durch Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur, gar nicht gefällt werden. Die Lösung dieses Chlorids wird erst nach längerer Einwirkung von H_2S afficirt, es fällt ein anfangs braunes, später schwarz werdendes Schwefelmetall heraus und die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll lasurblau. Diese Erscheinung ist davon abhängig, dass das H_2S das Chlorid, unter Abscheidung von etwas Schwefelmetall, in ein blaues Chlorür überführt, das von H_2S fast gar nicht zersetzt wird. Thut man in die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung des pomeranzenfarbigen Chlorids eine Zinkstange, so fällt nach einiger Zeit ein schwarzes Metallpulver heraus und die Flüssigkeit färbt sich dunkel indigoblau; später wird alles Metall gefällt und die Lösung wird farblos.

Das Metall sowohl als alle seine Verbindungen geben, mit vielem Salpeter stark geglüht, eine schwarzgrüne Masse, welche sich in destillirtem Wasser zu einer schön pomeranzenfarbenen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung des metallsauren Kali's färbt organische Gegenstände schwarz und zersetzt sich durch Hinzuthun organischer Substanzen, z. B. Alkohol, durch Wirkung von Säuren u. s. w., wobei ein sammetschwarzes Oxydkali herausfällt. Dieses letztere löst sich beim Sieden mit Salzsäure vollkommen zu einer Lösung des pomeranzenfarbenen Chlorids auf. Das Chlorid ist ungemein leicht zersetzbar, besonders in der wässrigen Lösung; unter Verlust von Chlor färbt es sich dunkelbraun, fast schwarz, manchmal kirschroth, und lässt ein schwarzes, unlösliches Pulver fallen. In diesem zersetzten Zustande hat es eine ganz unglaubliche tingirende Kraft, so dass ein paar Milligramme des Chlorids im Stande sind, ein halbes Pfund Wasser fast undurchsichtig zu machen. Fällt man das Chlorid mit Ammoniak, löst hierauf den schwarzen Niederschlag in Salzsäure und raucht bis zur Trockene ab, so erhält man einen schmuziggrünen Rückstand, der, in vielem Wasser gelöst, eine undurchsichtige, schwarze, in's Kirschrothe spielende Flüssigkeit giebt, welche beim Abdampfen, mit etwas Salpetersäure versetzt, die schönsten Farbenspiele zeigt, — sie wird erst violett, lasurblau, roth, gelb und zuletzt, beim Abrauchen bis zur Trockene, grün. Diese letzte Eigenschaft theilt das Salz mit der des Iridiumsesquichlorürs. Die übrigen Eigenschaften aber, das Verhalten zum Salpeter und Schwefelhydrogen, sind so charakteristisch, dass die Eigenthümlichkeit dieses Metalles sogleich in die Augen springt. Die Verbindungsfähigkeit des Metalles mit Alkalien ist so gross, dass es sich beim Schmelzen mit Aetzkali darin vollständig auflöst und, mit Wasser vermischt, eine pomeranzengelbe Flüssigkeit giebt, welche ebenfalls metallsaures Kali ist. Daher kommt es auch, dass man das Metall nicht auf die Weise reduciren kann, wie die übrigen Platinmetalle aus ihren Chloriden, indem man sie mit Natron mischt und stark glüht. Vermischt man Kalium oder Metallchlorid mit Natron und glüht, so löst sich der grösste Theil der Masse mit pomeranzenrother Farbe in Wasser auf.

Ich will dieses Metall Ruthenium nennen, weil es in geringer Menge in dem von O s a n n erwähnten weissen Körper vorkommt, der grösstentheils aus Kiesel-, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkon-

erde besteht und von Osann für ein eigenthümliches Metalloxyd, das er Rutheniumoxyd nannte, gehalten wurde. Die Entdeckung des neuen Metalles ist Osann daher entgangen, weil er sein rohes Rutheniumoxyd zu wiederholten Malen mit Salzsäure auszog, diesen Auszug aber nicht untersuchte, sondern den unlöslichen Rückstand für das neue Oxyd hielt. Bei meinen Arbeiten mit dem Platinrückstande habe ich auch das Osann'sche Ruthenium erhalten, begabt mit allen Eigenschaften, welche dieser Chemiker von ihm angiebt. Aus diesem Oxyde habe ich mit Salzsäure eine namhafte Menge meines Rutheniumoxyds mit etwas Eisenoxyd ausgezogen.

Nachdem ich bei kleineren Proben mich mit den Eigenschaften des Metalles bekannt gemacht hatte, war es mir leicht, dasselbe aus dem Platinrückstande darzustellen. Bevor ich jedoch mit dem Ruthenium genauer vertraut geworden war, hatte ich meinen ganzen Vorrath von Platinrückstand zur Aufschliessung einer einmaligen Schmelzung mit Salpeter unterworfen (das Aufschliessen mit Chlor im Grossen war mir doch zu umständlich und zu sehr zeitraubend). Aus der geschmolzenen Masse stellte ich mir, auf eine eigenthümliche Weise, die verschiedenen Verbindungen der darin enthaltenen Platinmetalle dar und erhielt dabei aus 15 Pfund Rückstand an 4 Unzen Osmiummetall. Bei dieser Arbeit habe ich schon früher als Frémy das osmigsaure Kali aufgefunden, doch auf einem anderen Wege als er dargestellt. Es ist ein sehr schönes Salz, in regelmässigen Octaëdern krystallisirend, von schwarzer, granatrother, oder rosenrother Farbe. Die Farbe ist abhängig von der grösseren oder geringeren Schnelligkeit ihrer Bildung. Haben sie Zeit, sich aus einer nicht zu gesättigten Lösung, bei langsamem Erkalten, zu regelmässigen grossen Krystallen zu gestalten, so sind sie schwarz, mit granatrother Farbe in den Kanten durchscheinend; schiessen sie schnell aus einer gesättigten Lösung an, so sind sie granatroth, und befördert man das Ausscheiden des Salzes durch Umrühren, so werden die Krystalle pulverförmig und haben eine rosenrothe Farbe. Zu Pulver gerieben, ist das Salz fast weiss; es ist $KO + OsO_3 + Aq_2$. Es löst sich nun langsam in Wasser mit der Farbe des mangansauren Kali's. Beim Abdampfen zersetzt sich die Lösung theilweise, es entweicht freie Osmiumsäure OsO_4, es fällt schwarzes *Osmiumoxyd* $OsO_2 + Aq$ heraus, die Flüssigkeit

wird stark alkalisch und ein Theil des Salzes krystallisirt unzersetzt heraus. Diese Zersetzung kann verhindert werden, wenn man zur Lösung des Salzes viel freies Kali setzt. Säuren zersetzen die Auflösung des Salzes sogleich zu Osmiumoxyd und Osmiumsäure; aus 2 ($Os\ O_3$) wird $Os\ O_2 + Os\ O_4$. Auch dieses Factum habe ich früher als Frémy beobachtet. Das Oxyd hat die merkwürdige Eigenschaft, beim Erhitzen in einer Glasröhre unter geringer Verpuffung in Osmiummetall und Osmiumsäure zu zerfallen; aus 2 ($Os\ O_2$) entstehen $Os + Os\ O_4$. Ueberhaupt habe ich die ganze Reihe der Osmiumverbindungen dargestellt. Osmigsaurer Baryt $BaO + Os\ O_3 + Aq$ bildet sich in schönen schwarzen, diamantglänzenden Krystallen, wenn man die Auflösung der Osmiumsäure mit einem Ueberschuss von Barytwasser vermischt. Die gelbe Flüssigkeit setzt nach vier Wochen das Salz ab. Ich stellte mir ferner aus diesen Auszügen der ersten Schmelzung mit Salpeter eine bedeutende Menge Iridiumsalze dar; unter andern bekam ich an 3 Unzen eines Iridiumsalzes, das sehr abweichende Eigenschaften hatte, das ich aber doch für Iridium hielt und dem andern Kalium-Iridiumchloride zufügte. Damals war ich noch nicht genau genug mit den Eigenschaften der Rutheniumsalze bekannt; jetzt weiss ich, dass es Kalium-Rutheniumchlorid war. Es blieb mir nun nichts mehr übrig, als aus dem einmal mit Salpeter geglühten, mit Wasser und Säuren ausgezogenen Rückstande, den ich zur weiteren Bearbeitung bei Seite gestellt hatte, zu versuchen, Ruthenium darzustellen. Ich war so glücklich, aus diesem schon ziemlich erschöpften Rückstande nahe anderthalb Unzen Kalium-Rutheniumchlorid auf folgende Weise zu gewinnen. Ich vermischte gleiche Theile Rückstand mit Salpeter und glühte in einem hessischen Tiegel, zwei Stunden hindurch, bei Weissglühhitze. Die geglühte Masse wurde noch glühend heiss mit einem eisernen Spatel herausgenommen und nach dem Erkalten zu einem gröblichen Pulver zerrieben. Dieses zieht man mit *destillirtem* Wasser aus, indem man es damit stehen lässt, bis es sich klärt; hierauf decantirt man die vollkommen klare Flüssigkeit, welche eine schöne dunkelgelbe Farbe hat. Das Ausziehen wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr ausgezogen wird. Filtriren kann man die Flüssigkeit nicht, weil sie sich durch die Einwirkung des Filters zersetzt und dieses verstopft. Sie enthält rutheniumsaures, chromsaures oder kieselsaures Kali, keine Spur

von Rhodium und Iridium, nur eine unbedeutende Spur von osmiumsaurem Kali. Man versetzt die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwindet; hierbei fällt Rutheniumoxydkali und etwas Kieselsäure als sammetschwarzes Pulver heraus, während chromsaures Kali gelöst bleibt. Nach dem Auswaschen löst man das Rutheniumoxydkali in Salzsäure, dampft die Lösung so lange ab, bis die Kieselsäure gallertartig gerinnt, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Man kann zu besserer Abscheidung der Kieselsäure nicht bis zur Trockne abrauchen, weil das Rutheniumchlorid dabei in ein unlösliches Chlorür zersetzt wird. Die filtrirte schön pomeranzengelbe Lösung engt man zu einem sehr geringen Volumen ein und vermischt sie mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium, wobei sich das Salz $K\,Cl_2 + Ru\,Cl_4$ in braunrothen Krystallen abscheidet. Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit gewinnt man beim Abdampfen noch viel Salz. Durch Umkrystallisiren kann man das Salz noch mehr reinigen.

Ich werde mir nun die Freiheit nehmen, Ihnen nächstens Proben von meinen Präparaten zuzusenden, mit der ergebensten Bitte, einige Versuche mit ihnen anzustellen.

XIV.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(4. Fortsetzung.)

20) *Ueber Stroganowit*, *ein neues Mineral.*

Ich habe dieses Mineral nach Sr. Erlaucht dem Herrn Grafen Stroganoff, Präsidenten der K. M. naturforschenden Gesellschaft, benannt.

Der Stroganowit findet sich in Blöcken und Geschieben in der Slüdänka, einem Flusse Dauriens *). Er wurde zuerst von

*) Kürzlich fand ich in einer Sammlung ein Geschiebe, welches neben Stroganowit auch noch *Glaukolit* enthielt.

dem Hrn. Staatsrath Schtschukin nach Moskau gebracht und mir als ein noch näher zu untersuchendes Mineral übergeben.

Der Stroganowit bildet krystallinische Massen von lichtgrüner Farbe mit ausgezeichnet blättrigem Bruche. Die Blätterdurchgänge sind besonders ausgezeichnet in zwei, sich nahe rechtwinklig schneidenden Richtungen. Sie bewirken, dass sich das Mineral beim Zerschlagen leicht in wenig verschobene vierseitige Prismen spaltet.

In der Richtung dieser Blätterdurchgänge ist das Mineral glänzend, zwischen Glas- und Fettglanz. Der Querbruch ist uneben und schimmernd. Ausserdem ist das Mineral stark durchscheinend, stellenweise halbdurchsichtig. Härte des Apatits. Spec. Gew. 2,79.

Im Kolben erhitzt, verändert sich das Mineral nicht und giebt nur Spuren von Wasser. In der Zange erhitzt, wird es zuerst weiss und undurchsichtig und schmilzt dann unter Schäumen zu einer weissen Masse.

Mit Soda schmilzt das Mineral zu einem trüben Glase, das nur schwer frei von Blasen erhalten werden kann.

In Borax löst sich dasselbe reichlich und unter schäumender Entwickelung von Kohlensäure zu einem farblosen Glase.

Von Salzsäure wird das geschlämmte Mineral unter Entwickelung von Kohlensäure aufgelöst, unter Absatz von pulverförmiger Kieselerde. In der Lösung fanden sich Thonerde, Kalk, Natron und sehr geringe Mengen von Eisenoxydul und Manganoxydul. Hundert Theile Stroganowit gaben:

Kieselerde	40,58
Thonerde	28,57
Kalk	20,20
Natron	3,50
Kohlensäure	6,40
Eisenoxydul } Manganoxydul }	0,89
	100,14.

Diese Mischung entspricht der Formel:

$$\dot{C}a_2 \ddot{S}i + 2 \dddot{A}l \ddot{S}i + \dot{C}a \ddot{C}.$$

Diese Formel giebt:

			Berechnet.
3 $\ddot{S}i$	=	1731,93	39,72
2 $\ddot{\bar{A}}l$	=	1284,66	29,46
3 $\dot{C}a$	=	1068,06	24,49
1 $\ddot{C}$	=	275,00	6,33
		4359,65	100,00.

Eine geringe Menge Kalk wäre also in dem Stroganowit durch Natron ersetzt. Ausserdem geht aus dieser Untersuchung hervor, dass die Zusammensetzung des Stroganowits der des Cancrinits sehr nahe komme, nur mit dem Unterschiede, dass die 2 Atome Natron des Cancrinits im Stroganowit fast vollständig durch Kalk vertreten werden. Man könnte sagen, dass der Stroganowit eine Verbindung sei von 1 At. Skapolith mit 1 At. kohlensaurem Kalk, während der Cancrinit als eine Verbindung von 1 At. Natron-Eläolith mit 1 At. kohlensaurem Kalk betrachtet wird.

21) *Ueber antimonsaures Blei*, *ein neues Mineral.*

Dieses Mineral fand ich als eine zwei Pfund schwere Masse in der reichen, leider bereits ganz versplitterten Sammlung des Generals Struguwschtschikoff. Auch in anderen Sammlungen habe ich antimonsaures Blei unter falschen Bezeichnungen, aber immer ohne Angabe des Fundortes, bemerkt. Ich vermuthe, dass dieses Erz entweder in den Bleihügeln der Kirgisensteppe, oder in Gruben des Districts von Nertschinsk vorkommt.

Das antimonsaure Bleioxyd bildet amorphe Massen von abweichender Beschaffenheit. Das Mineral hat am häufigsten einen dichten, flachen, fettglänzenden Bruch und schwefelgelbe Farbe. Aber es kommt auch nicht selten vor mit erdigem, mattem, versteckt schiefrigem Bruch, grauer, grüner und schwärzlicher Farbe und mit marmorähnlichen Zeichnungen. Die dichten Abänderungen haben die Härte des Flussspaths, die erdigen dagegen sind zerreiblich. Spec. Gew. 4,60 — 4,76.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser und wird dabei dunkler und reiner gelb. Auf Kohle erhitzt, reducirt es sich zu einer Legirung von Blei und Antimon, ohne dabei einen Geruch nach Schwefel *oder Arsenik* zu entwickeln. Das reducirte Metall

in einer offenen Glasröhre erhitzt, entwickelt Dämpfe von antimoniger Säure und hinterlässt geschmolzenes Bleioxyd.

Ich habe die Analyse dieses Erzes durch Schmelzen mit Schwefelnatrium und Natronhydrat ausgeführt. Hierbei bilden sich Schwefelmetalle; das Schwefelantimon löst sich in der alkalischen Flüssigkeit auf und das Schwefelblei bleibt ungelöst. Letzteres hält gewöhnlich eine geringe Menge Schwefelantimon hartnäckig zurück. Man kann es davon trennen, wenn man es durch Salpetersäure oxydirt, das schwefelsaure Bleioxyd in Natronhydrat löst und nochmals durch Schwefelwasserstoffgas aus der alkalischen Lösung abscheidet. Hierbei bleibt der letzte Rest von Antimon in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Zu seiner Bestimmung wurde es durch Salzsäure als Schwefelantimon gefällt und sein Schwefelgehalt durch Baryt bestimmt.

Das Mineral war nach der Formel: $\dot{Pb}_3 \dddot{Sb} + 4\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt. Es gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{Pb}$	$=$ 4183,5	62,01	61,83
$\dddot{Sb}$	$=$ 2112,9	31,32	31,71
$4\dot{\bar{H}}$	$=$ 450,0	6,67	6,46
$\dot{Pb}_3 \dddot{Sb} + 4\dot{\bar{H}}$	$=$ 6746,4	100,00	100,00.

22) *Ueber Xylit, ein neues Mineral.*

Der Name *Xylit*, Holzstein, bezieht sich auf die holzähnliche Beschaffenheit des Minerals. Ich fand es ebenfalls in der Sammlung des Generals Struguwschtschikoff ohne Angabe des Fundortes. Aus der Beschaffenheit der das Mineral begleitenden Kupferlasur zu schliessen, dürfte dasselbe auf einer der Uralschen Kupfergruben vorkommen.

Der Xylit hat grosse Aehnlichkeit mit dem Bergholze. Wie dieses, besitzt er eine zarte und untereinanderlaufend verwebte, faserige Structur. Er zerspringt in Stücke, die einen gewissen Grad von Biegsamkeit besitzen. Ausserdem ist das Mineral schimmernd und undurchsichtig. Farbe nussbraun. Härte des Kalkspaths. Spec. Gew. 2,935.

Im Kolben erhitzt, giebt der Xylit etwas reines Wasser und *färbt sich* dabei dunkler. In der Zange schmilzt er schwer an

den äussersten Kanten zu einer schwarzen Masse. Mit Soda schmilzt der Xylit zu einem schwarzen Glase. Mit viel Soda geht ein Theil des Minerals in die Kohle und wird dort zu Eisen reducirt. Mit Borax giebt der Xylit Eisenreaction.

Von Säuren wird das Mineral nur wenig angegriffen. Bei der auf bekannte Weise mit Natronhydrat ausgeführten Analyse gab das Mineral:

Kieselerde	44,06
Eisenoxyd	37,84
Kalk	6,58
Magnesia	5,42
Kupferoxyd	1,36
Wasser	4,70
	99,96.

Das Kupferoxyd gehört nicht zur Mischung des Minerals; es stammt von Kupferlasur her, die auf allen Klüften des Xylits zum Vorschein kommt. Zieht man daher dieses Kupferoxyd von der Mischung des Minerals ab, so erhält man die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\end{matrix}\right\}\dddot{Si} + \ddot{\bar{F}}e\,\dddot{Si}\,\dot{\bar{H}}.$$

Diese giebt nämlich:

			Berechnet.
$2\,\dddot{Si}$	=	1154,62	45,23
$1\,\ddot{\bar{F}}e$	=	978,41	38,32
$\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{C}a\\ \frac{1}{2}\dot{M}g\end{matrix}\right\}$	=	307,15	12,03
$1\,\dot{\bar{H}}$	=	112,50	4,42
		2552,68	100,00.

XV.

Bemerkungen über das Atomgewicht des Lanthans und über das Didymium.

Von

R. Hermann.

In Beziehung auf meine Untersuchungen über Cer und Lanthan äussert sich Berzelius in seinem Jahresberichte wie folgt:

„Hermann hat auch einige Versuche angestellt, um Ceroxyd rein zu bekommen; da er aber dabei die Existenz des Didymoxyds in Abrede stellt, indem er dasselbe für einen Irrthum hält, der von vorhandenem Manganoxyd entstanden sei, so scheinen seine Versuche nicht mit der Sorgfalt und Aufmerksamkeit ausgeführt worden zu sein, welche billig zu fordern sind, daher ich sie übergehe. Dasselbe ist auch der Fall mit seinen Versuchen über das Lanthanoxyd und mehrere Verbindungen desselben. Es lohnt nicht der Mühe, die Zahlenverhältnisse abzuschreiben, aus denen es deutlich ist, dass sie nicht richtig sein können, da sie aus Versuchen mit Stoffen abgeleitet worden sind, welche nicht bis zur völligen Reinheit gebracht worden waren. Ich halte mich zu diesem Schlusse aus dem Grunde berechtigt, weil Mosander, welcher das Lanthanoxyd reiner als irgend ein Anderer gehabt hat, das Atomgewicht desselben zu *ungefähr* 680 angiebt, während Hermann dasselbe zu 700 gefunden hat und angiebt, dass die Salze davon rosenroth seien."

Hierzu habe ich Folgendes zu bemerken:

Als ich meine Untersuchungen über das Lanthanoxyd anstellte, waren in Betreff seines Atomgewichts folgende Zahlen bekannt:

nach Otto = 551,7;
nach Rammelsberg = 551,8;
nach Choubine = 554,8.

Es gehörte damals einiger Muth dazu, diesen so nahe übereinstimmenden Angaben die Zahl 700 gegenüber zu stellen. Später berichtigte Rammelsberg seine Zahl zu 654,88, und Mosander, dessen gewissenhafte Bemühungen um die Kenntniss des Lanthans ich vollkommen anerkenne, bemerkte, dass bei seinen Versuchen das Atomgewicht desselben um die Zahl 680 herum geschwankt hätte.

Wie kommt es nun, dass Berzelius gerade mir, dessen Angabe der Zahl, die er für die richtigste hält, am nächsten kommt, vor aller Welt den Vorwurf macht, dass ich es bei ihrer Bestimmung an Sorgfalt und Aufmerksamkeit habe fehlen lassen? Auch begreife ich nicht, wie die *ungefähre* Zahl 680 als ein Beweis gegen die Richtigkeit der Zahl 700 betrachtet werden kann!

Was das Didymium anlangt, so habe ich mich blos auf die Bemerkung beschränkt, dass ich bei meinen Untersuchungen über Cer und Lanthan keine Spur dieses neuen Metalles hätte finden können. Zwischen dieser Bemerkung und den Worten, die mir Berzelius in den Mund legte, existirt ein wesentlicher Unterschied. Diese Bemerkung lässt es nämlich ganz unentschieden, ob der Grund davon, dass ich kein Didymoxyd finden konnte, in einem Irrthum liege, den Mosander begangen hat, oder in meiner eigenen Ungeschicklichkeit, oder darin, dass das Material, welches ich unter Händen hatte, zufällig kein Didymoxyd enthielt. Am sichersten könnte Mosander selbst die Sache entscheiden; ich lege sie daher mit vollkommenem Vertrauen zu seiner Wahrheitsliebe in seine Hände und bemerke nur noch, zu einer sicherern Beurtheilung des Ganges der Operationen, welchen ich das Salz aus der Mutterlauge des schwefelsauren Lanthans unterworfen habe, Folgendes:

Wenn man das nach Mosander's Methode dargestellte Lanthanoxyd in Schwefelsäure löst und die concentrirte Lösung erwärmt, so scheidet sich schwefelsaures Lanthanoxyd in nadelförmigen Prismen ab. Trocknet man die hierbei bleibende Mutterlauge bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure ein, so bleibt ein rosenroth in's Violette gefärbtes körniges Salz, dem einzelne Gruppen von reinerem, licht rosenrothem prismatischem schwefelsaurem Lanthanoxyd beigemengt sind.

Jenes körnige bläulich-rosenrothe Salz hätte also schwefelsaures Didymoxyd sein müssen, da dieses Salz ganz mit der Beschreibung übereinstimmt, die Mosander von jenem giebt.

Dieses Salz bestand aus:

Basis	38,62
Schwefelsäure	36,84
Wasser	24,54
	100,00.

Ich habe dieses Salz mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen. Beim Behandeln der alkalischen Masse entstand eine grüne Lösung von mangansaurem Natron. Nach einiger Zeit schlugen sich aus dieser grünen Lösung dunkelbraune Flokken von Mangansuperoxyd nieder. Nach der Uebersättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak entstand ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag von Thonerde. Das Oxyd, welches nach der Behandlung obiger alkalischer Masse mit Wasser ungelöst geblieben war, wurde mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Hierbei blieb viel Ceroxyd ungelöst. Die filtrirte salpetersaure Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt und hierauf freie Phosphorsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt. Nach der Erwärmung der Flüssigkeit entstand ein weisser pulveriger Niederschlag. In der hiervon abfiltrirten sauren Flüssigkeit brachte Aetzammoniak einen reichlichen flockigen Niederschlag hervor, der aus basisch-phosphorsaurem Kalke, basisch-phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und sehr geringen Mengen phosphorsaurem Lanthanoxyd bestand. Obiger pulveriger weisser Niederschlag, den die Phosphorsäure hervorgebracht hatte, wurde mit seiner doppelten Menge trocknen kohlensauren Natrons zusammengemischt und geglüht. Nach dem Auswaschen der Masse blieb ein Oxyd ungelöst, welches, mit Schwefelsäure verbunden, ein Salz gab, das sich ganz wie schwefelsaures Lanthanoxyd verhielt, dessen Lösungen namentlich bis auf den letzten Tropfen zu einem prismatischen Salze von licht rosenrother Farbe krystallisirten.

Die Basen obiger körnigen Salzmasse bestanden also aus Thonerde, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Ceroxydul und Lanthanoxyd.

Ich muss also wiederholen, dass ich in der Mutterlauge des schwefelsauren Lanthanoxyds nur lauter wohlbekannte Oxyde angetroffen habe und dass ich darin keine Spur eines Oxyds eines neuen Metalles habe finden können. Wünschenswerth bleibt es jedoch, dass sich Mosander veranlasst sehen möge, sein Didymoxyd der angedeuteten Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen, ob es darnach abermals zu einem schwefelsauren Salze von blaurother Farbe, körniger Krystallform und abweichendem Gehalt an Schwefelsäure krystallisiren wird.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers der Nordsee.

Von

H. Backs.

Das Meerwasser bei Calais hatte nach Gay-Lussac's Untersuchung (Gilb. Ann. Bd. LXIII. S. 204) bei 8° C. ein spec. Gew. von 1,0278 und hinterliess beim Abdampfen einen wasserfreien Rückstand von 3,48 Proc.

Eine Analyse des Wassers aus dem Firthof Forth von John Murray (Gilb. Ann. Bd. LXIII. S. 204) gab:

2,180 salzsaures Natron,
0,486 salzsaure Magnesia,
0,078 salzsauren Kalk,
0,350 schwefelsaures Natron
―――――
3,094.

Hr. G. Clemm untersuchte die Zusammensetzung des Meerwassers bei Barmouth an der Küste von Nord-Wales, dessen spec. Gewicht bei 19° C. 1,023 betrug und welches beim Verdunsten 3,078 Proc. wasserfreien Rückstand hinterliess. Er fand, wasserfrei berechnet:

2,484 Chlornatrium,
0,242 Chlormagnesium,
0,206 schwefelsaure Talkerde,
0,135 Chlorkalium,
0,120 schwefelsaure Kalkerde,

In sehr geringer, unbestimmbarer Menge:
kohlensaure Kalkerde,
kohlensaure Talkerde,
kohlensaures Eisenoxydul,
kohlensaures Manganoxydul,
phosphorsaure Kalkerde,
Bromverbindungen,
Jodverbindungen,
Kieselerde,
organische Materie,
Kohlensäure,
Ammoniak?

Ich habe eine Analyse des Seewassers von der Küste von Helgoland ausgeführt. Das spec. Gew. desselben betrug 1,0234 bei 12° R. und seine Zusammensetzung wurde bestimmt zu:

2,358 Chlornatrium,
0,101 Chlorkalium,
0,277 Chlormagnesium,
0,199 schwefelsaure Magnesia,
0,118 schwefelsaure Kalkerde

3,053.

Stellt man die drei angegebenen Analysen zur Vergleichung neben einander, nachdem sie zuvor auf gleiche Form gebracht sind, so erhält man folgende Uebersicht:

	Firthof Forth.	Barmouth.	Helgoland.
Chlornatrium	2,468	2,484	2,358
Chlorkalium		0,135	0,101
Chlormagnesium	0,240	0,242	0,277
schwefelsaure Magnesia	0,214	0,206	0,199
schwefelsaure Kalkerde	0,096	0,120	0,118
	3,018	3,187	3,053.

XVII.

Ueber das Vermögen mehrerer gas- und dunstförmiger Körper, Metalle zu polarisiren und auf Jodkalium, Cyaneisenkalium etc. zersetzend einzuwirken.

Vom
Prof. **Fischer** in Breslau.

Indem ich die Beurtheilung der Schrift von Schönbein über die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege für die Berliner Jahrbücher für wissenschaftliche Kritik übernahm und sowohl die früheren Versuche des Verfassers über die Polarisation von Platin durch einige gas- oder dunstförmige Stoffe als auch die neueren über das Polarisationsvermögen und über die

chemische Wirkung auf Jodkaliumstärke, Cyaneisenkalium etc. der von ihm Ozon genannten Substanz wiederholte, habe ich mehrere andere Körper in Hinsicht dieses Verhaltens untersucht und Resultate erhalten, welche, abgesehen von der Natur dieser Substanz, Ozon, von einigem wissenschaftlichen Interesse sind und deren specielle Darstellung weit mehr für diese naturwissenschaftliche Zeitschrift als für jenes literarische Blatt sich eignet.

Die wesentlichen Ergebnisse der älteren Versuche von Schönbein, welche in naher Beziehung zu den folgenden Versuchen stehen (s. Pogg. Annalen, Bd. XLI. S. 101 u. f.) sind folgende:

1) Platin, Gold und Silber, nur einige Augenblicke in Chlor- oder Bromgas gebracht, werden negativ polarisirt. Hingegen in Sauerstoffgas nicht.

2) Ist der Platindraht positiv polarisirt und wird er auf einen Augenblick in Chlor- oder Bromgas gebracht, so wird sein elektro-motorisches Vermögen vernichtet. Dasselbe findet auch in Sauerstoffgas statt, aber erst nach längerer Zeit.

3) Wird der Platindraht in Wasserstoffgas gebracht, so wird er in wenigen Secunden positiv. Ist der Draht vorher negativ polarisirt, so wird er, wenige Secunden in Wasserstoffgas gehalten, depolarisirt. Gold- und Silberdrähte werden in dieser Luft nicht polarisirt.

Zu diesen kommen noch hinzu:

4) Die riechende Substanz (Ozon), welche bei der Elektrolyse des Wassers am positiven Pol sich ausscheidet, welche Platin und Gold — mit Silber hat der Verfasser keinen Versuch angestellt — ebenfalls negativ polarisirt.

5) Dieselbe riechende Substanz, Ozon, welche beim Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität erzeugt wird, macht diese Metalle, wenn sie in die Nähe der ausströmenden Spitzen gehalten werden, negativ polar.

6) Die zwei Producte, welche bei Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphor gebildet werden, von denen das zuerst und bei niedriger Temperatur erzeugte, knoblauchartig riechende die Metalle positiv, das später bei etwas erhöhter Temperatur sich darstellende, ganz anders riechende (Ozon) negativ polarisirt.

7) Derselbe Gegensatz, welcher in Hinsicht des Polarisationsvermögens zwischen Chlor und Wasserstoff, findet auch zwischen dieser riechenden Substanz, Ozon, und Wasserstoff statt.

Nachdem ich mich von der Richtigkeit der Angaben 1, 2, 3, 4, 6 durch Versuche überzeugt hatte, suchte ich auszumitteln:

1) ob und welche andere Metalle, und

2) ob und welche andere gasförmige Substanzen ein ähnliches Verhalten zeigen.

Unter den Metallen fand ich, wie solches zu erwarten war, dass das Palladium von Chlor- und Bromgas eine gleiche Polarisation erhält. Eben so auch von den beiden Phosphoratmosphären. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass auch die oxydirbaren Metalle ein gleiches Verhalten zeigen werden. Doch ist es mir bis jetzt nur mit dem Kupfer gelungen, einen Versuch hierüber anzustellen. Der Grund, dass die oxydirbaren Metalle kein sicheres Resultat geben, ist der, dass es bei aller erdenklichen Sorgfalt in Hinsicht der gleichen Dimensionen, der gleichen Reinheit etc. nicht möglich ist, sich zwei indifferente Streifen desselben Metalles — ich habe mit Blei und Zinn den Versuch gemacht — zu verschaffen, vorausgesetzt, dass das Wasser, in welches die einen Enden geleitet werden — während die entgegengesetzten mit dem Galvanometer verbunden sind — durch den Zusatz von, wenn auch nur geringer Menge von Schwefelsäure leitend gemacht worden ist. Bei blossem Wasser aber findet keine Strömung statt, so sehr auch der eine Streifen durch die angegebenen Mittel polarisirt worden ist. Mit dem Kupfer allein konnte ich in sofern experimentiren, dass ich die zwei möglichst gleichen Streifen mit dem Galvanometer und blossem Wasser verband und diesem Wasser so lange verdünnte Schwefelsäure hinzutröpfelte, bis sich eine sehr geringe Strömung gezeigt hatte. Wurde dann einer dieser Streifen, wohl getrocknet, in die obigen wirksamen Atmosphären gehalten, so zeigte sich dieselbe negative Strömung wie beim Platin. Das Kupfer war noch empfindlicher als die übrigen Metalle.

Weit ergiebiger waren die Versuche mit den gasförmigen Substanzen (bei den nicht luftartigen, sondern in Wasser aufgelösten Stoffen wurden die Metalle in der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre vermittelst des Glasstöpsels in dem Halse der Flasche festgehalten, nach der Natur der Flüssigkeit, in grös-

serem oder geringerem Abstande von derselben und kürzere oder längere Zeit hindurch). Ausser den angegebenen bewirken folgende eine positive oder negative Polarisation:

1) Jodgas, und zwar das aus der blossen wässerigen Auflösung dieses Stoffes sich in geringer Menge entwickelnde, bringt den negativ-polaren Zustand in allen den angegebenen Metallen schnell hervor.

2) Stickoxydgas, von dem beim Hineintauchen der Metalle durch den Zutritt der atmosphärischen Luft eine geringe Menge in salpetrige Säure übergeht, macht schnell die Metalle negativ elektrisch. Eben so salpetrige Säure.

3) Wasserstoffsuperoxyd, und zwar sehr verdünntes — aus verdünnter Fluorkieselwasserstoffsäure und Baryumsuperoxyd bereitet — wirkt eben so, erfordert aber ein längeres Verweilen der Metalle.

4) In schwefligsaurem Gase wird Platin und Gold positiv, Silber und Kupfer negativ polar.

5) Sauerstoffgas, welches, wie angegeben, auf Platin und Gold nicht wirkt, polarisirt Silber und Kupfer negativ.

6) Ammoniakgas, d. h. das aus der Flüssigkeit verdunstende, macht Platin und Palladium nach langer Einwirkung schwach positiv, Silber und Kupfer stark negativ.

7) Salpetersäure lässt Platin indifferent, macht aber Palladium, Silber und Kupfer negativ.

8) Eben so wirkt Salzsäure auf Platin nicht ein, auf Silber stark positiv, auf Palladium und Kupfer negativ.

9) Fluorkieselwasserstoffsäure lässt die Metalle indifferent, auch das Kupfer.

10) Wasserstoffgas polarisirt Platin, Silber und Palladium positiv und lässt Gold und Kupfer indifferent.

In Hinsicht der von Schönbein als ebenfalls charakteristisch für das Ozon aufgestellten chemischen Wirkung auf Jodkaliumkleister haben meine Versuche folgende Resultate gegeben.

Ich habe mich jedoch zu diesen Versuchen blos des Jodkaliums ohne Stärke bedient, weil das mit der Auflösung von $\frac{1}{16}$ dieses Salzes bestrichene Papier eben so empfindlich die geringste Zersetzung dieses Salzes durch die gelbrothe oder braune Färbung des Papiers anzeigt, wie durch die blaue Färbung der gebildeten Jodstärke, die eine secundäre Wirkung des ausgeschie-

denen Jods ist. Auch findet dieses Blaufärben ohne Zusatz von Stärke dennoch statt, durch den Gehalt von Stärke eines jeden Schreibpapiers.

Einen besonderen Vortheil gewährt das blos mit Jodkalium bestrichene dadurch, dass es bei Einwirkung verschiedener Körper, die eine Zersetzung des Jodkaliums verursachen, nach der Natur dieser Körper eine verschiedene Farbe zeigt.

1) In Chlorgas aus verdünntem Chlorwasser aushauchend, wird dieses Probepapier schnell braun gefärbt, welche Farbe immer dunkler wird, ohne jedoch in die blaue überzugehen. Längere Zeit darein gehalten, wird es gebleicht oder schwach gelblich gefärbt.

2) Trocknes Stickgas, d. h. das unter Quecksilber aufgefangene, bewirkt anfangs eine braune Färbung, dann aber ein vollkommenes Bleichen. Feuchtes hingegen, d. h. das unter Wasser aufgefangene, färbt das Papier anfangs braun, dann dunkelblau. Salpetrigsaure Dämpfe zeigen dieselbe braune Färbung des Stickoxydgases, ohne jedoch das Bleichen zu bewirken.

3) Ueber Salpetersäure gehalten, erfolgt bald die braune Farbe, die dann in die dunkelblaue übergeht. Dieses findet selbst bei einer aus einem Theile Säure von 1,2 spec. Gewicht und 16 Theilen Wasser gebildeten Mischung statt, aber erst nach einiger Zeit.

4) Ueber Salzsäure wird es schnell roth und später blau.

5) Trocknes schwefligsaures Gas färbt das Papier schön blassgelb; feuchtes, d. h. das aus der wässerigen Auflösung verdunstende, bleicht nicht nur das nach einiger Zeit an der Luft bräunlich gefärbte, sondern auch das durch die verschiedenen Substanzen stark gefärbte.

6) In der Phosphoratmosphäre gebildet, durch Einwirkung feuchter atmosphärischer oder Sauerstoffluft, wird es bald röthlich und dann blau gefärbt. Hingegen in der Atmosphäre aus trockner Luft, ebenfalls gleich viel, ob atmosphärischer oder Sauerstoffluft, und Phosphor erzeugt, nimmt es anfangs eine gelbe, dann eine schöne gelbbraune Farbe an, ohne je blau zu werden.

7) Ueber concentrirter Essigsäure wird es braun gefärbt, ohne blau zu werden.

8) Ueber Wasserstoffsuperoxyd färbt es sich anfangs roth, dann blau.

9) Eben so wirkt Fluorkieselwasserstoffsäure.

10) Kohlensäure bewirkt blos eine rothe Färbung.

11) Eben so wirkt Sauerstoffgas, aber erst nach längerer Zeit, und die Färbung ist weit schwächer.

Das — in der ersten Zeit — in Chlorgas, in Stickoxydgas, in der trocknen Phosphoratmosphäre und über Essigsäure braun gefärbte Papier wird beim Benetzen mit Wasser sofort blau oder blauschwarz; hingegen das bei längerer Einwirkung in Chlor und Stickoxydgas gebleichte oder in schwefliger Säure entweder gelbgefärbte oder ebenfalls gebleichte wird durch Wasser nicht verändert.

Das in schwefliger Säure gebleichte wird in Stickoxydgas oder salpetriger Säure eben so wie das gewöhnliche gefärbt. Umgekehrt bewirkt, wie bereits angegeben, die schweflige Säure das Bleichen des in Stickoxydgas gefärbten Papiers.

Ausser diesen gas- und dunstförmigen Substanzen bewirken alle flüssigen (wässerigen) Säuren, wie Schwefel-, Phosphor-, phosphorige, Arsenik-, Kieselfluorwasserstoff-, Essig-, Weinstein-Säure etc., selbst die Blausäure, sofort die blaue Färbung des Papiers, während alle, mit Ausnahme der Schwefelsäure, mit Jodkaliumlösung vermischt, wie natürlich, keine Zersetzung dieses Salzes und folglich keine Färbung hervorbringen. Der Grund dieses scheinbaren Widerspruches ist, dass beim Benetzen des Papiers die Ausscheidung des Jods durch die Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft geschieht; wie denn auch das mit Jodkaliumlösung bestrichene und getrocknete weisse Papier, der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit röthlich gefärbt erscheint, was von der gleichzeitigen Wirkung des Sauerstoffes und der Kohlensäure der Luft herrührt. Daher natürlich beim Aussetzen an freie Luft diese Färbung des Probepapiers weit schneller und stärker als in abgesperrter erfolgen und gar nicht stattfinden wird, wenn die Luft Schwefelwasserstoffgas, schweflige Säure u. dgl. enthält.

Alle diese Substanzen, welche auf das Jodkaliumpapier reagiren, wirken auch zersetzend auf Cyaneisenkalium ein und färben daher das mit der Auflösung dieses Salzes bestrichene Papier mehr oder weniger grün oder blau.

XVIII.

Trennung der Kalkerde von der Magnesia.

Als Mittel, die Kalkerde von der Magnesia zu scheiden, ist angegeben worden, das feuchte Gemenge von Chlormagnesium und Chlorcalcium zu glühen, wodurch Magnesia ausgeschieden würde, Chlorcalcium unverändert und durch Wasser ausziehbar zurückbliebe. Berzelius, welcher diese Methode erwähnt, fügt hinzu, dass sie ungenau sei; dennoch ist sie von einigen Personen angewandt worden. Beim Glühen des feuchten Chlorcalciums scheidet sich bekanntlich unter Chlorwasserstoff-Entwickelung immer etwas Kalkerde aus; möglich wäre es gewesen, dass diese Menge so unbedeutend ist, dass sie wenigstens bei annähernden Analysen übersehen werden könnte.

Hr. Backs beschäftigte sich auf meine Veranlassung damit, diesen Gegenstand zu prüfen. 0,221 Grm. frisch gebrannte Magnesia wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, beim Eindampfen mit 2 Grm. trockenen Chlorcalciums versetzt, der Säureüberschuss verjagt und die ganze Masse im Platintiegel geglüht, nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet und abermals geglüht. Bei der öfteren Wiederholung dieser Operation entwich fortwährend Chlorwasserstoff. Als endlich die Masse in Wasser gelöst wurde, erhielt man einen Rückstand, welcher 0,401 Grm. betrug. Die Methode ist also völlig zu verwerfen.

Md.

Berichtigung zu Bd. XXXIII. S. 336.

Der Name des Hrn. Verfassers der Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Schwefelalkalien in Beziehung auf ihre Anwendung zur Bereitung des Schlippe'schen Salzes" ist nicht Jemsen, sondern *C. E. Janssen* (Apothekergehülfe in Altona).

XIX.

Chemisch-mineralogische Beiträge zur Kenntniss des rothen Porphyrs von Halle.

Von

Dr. **Emil Wolff,**

Assistent am Universitäts-Laboratorium zu Halle.

Die dem rothen Porphyr angehörenden Gesteine, welche sich bei Halle längs den Ufern der Saale und zu beiden Seiten derselben in's Land hinein erstrecken, die der nächsten Umgegend von Halle ihre Schönheit und den Feldern im verwitterten Zustande ihre Fruchtbarkeit verleihen, haben oftmals die Aufmerksamkeit der Mineralogen und Geognosten erregt, aber noch niemals hat ein Chemiker diese in vieler Hinsicht interessanten Bildungen zum Gegenstande eines näheren Studiums gemacht. Nur die verschiedenen Arten der Porcellanerde sind oftmals, gewöhnlich in Folge technischer Zwecke, analysirt worden, und über den Chromocker besitzen wir eine vor längerer Zeit von Duflos ausgeführte empirische Analyse. Die Untersuchungen, deren Resultate ich in dieser Abhandlung mittheilen werde, sind innerhalb eines Zeitraumes von fast zwei Jahren zu sehr verschiedenen Zeiten und mit verschiedenem Material ausgeführt worden; sie erstrecken sich zunächst auf den sogenannten *ältern Porphyr*, den sogen. *Knollenstein* und auf einige der *Zersetzungsproducte* dieser Gesteine.

I. Aelterer Porphyr.

1) *Grauer Porphyr vom Sandfelsen.*

Die erste Porphyr-Varietät, welche ich einer chemischen Untersuchung unterwarf, findet sich am Sandfelsen an der Saale, gleich an dem Abhange, welcher Lehmann's Garten begrenzt. Dieser Porphyr, der hier sehr zur Verwitterung geneigt ist, bietet im unzersetzten Zustande einen sehr bunten Anblick dar. Die Grundmasse ist von grauer oder bläulich-grauer Farbe, von sehr fester, zäher Beschaffenheit, durch das Messer nicht ritzbar und am Stahle Funken gebend. Trotz dieser Festigkeit ist dieselbe [illegible]h sehr zur Ver[illegible]rung geneigt, und eben an der Fundstätte

dieser Porphyr-Varietät lassen sich die verschiedenen Stadien der Verwitterung auf's Schönste verfolgen. Die Masse bleicht allmählig aus, der Feldspath verliert seinen Glanz und seine Festigkeit, und das Ganze zerfällt zuletzt zu einer theils sand-, theils kaolinartigen Substanz. In der Grundmasse sieht man eine Menge verschiedenartig gefärbter Mineralien eingesprengt. Als Gemengtheil vorherrschend ist der Feldspath, und zwar die beiden Arten des Kali- und des Natronfeldspaths, welche sich hier schon durch Farbe, Glanz und Blättrigkeit auf den ersten Blick deutlich unterscheiden. Während der Kalifeldspath seine gewöhnliche rothe Farbe, seinen Glanz und seine vollkommene Blättrigkeit besitzt, hat der weisse Natronfeldspath ein mattes Ansehen, geringe Blättrigkeit, ist oft durchlöchert und zerfressen und ist selten so wohl erhalten, dass er sich durch die charakteristische Streifung auf der Bruchfläche deutlich als Albit zu erkennen giebt. Ausser dem Feldspathe finden sich in diesem Porphyr noch eine Menge kleiner glänzender Quarzkörner, oft mit bestimmter Krystallform; ferner viele kleine schwarze Puncte, die theils von einem glimmerartigen Mineral, theils von Flussspath herzurühren scheinen, welcher letzterer nicht selten deutlich in kleinen krystallinischen Puncten von grüner oder violblauer Farbe hervortritt. Das specifische Gewicht dieses Porphyrs wurde bei 19° C. = 2,643 gefunden. Dieses höhere specifische Gewicht, im Vergleich zu dem der übrigen im Folgenden beschriebenen Porphyr-Varietäten, findet seinen Grund in dem aus der Analyse sich ergebenden bedeutend geringeren Kieselerdegehalt und in dem mit der Masse der Gemengtheile gleichzeitig zunehmenden Gehalte an erdigen wie alkalischen Basen.

Hinsichtlich der von mir bei der Analyse befolgten Methode ist nur zu erwähnen, dass die Quantität des Gesteines, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichts benutzt wurde, in einem Stahlmörser zerstossen, in einem Achatmörser fein zerrieben und geschlämmt wurde; ein Theil dieser geschlämmten und getrockneten Masse wurde darauf mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und analysirt, der andere Theil aber zur Bestimmung der Alkalien mit kohlensaurer Baryterde gemengt, im Sefström'schen Ofen der Weissglühhitze ausgesetzt und sodann die Analyse nach der bekannten, bei den Kieselmineralien ähnlicher Zusammensetzung befolgten Methode ausgeführt. Die kohlensaure Ba-

ryterde war, wie ich zu spät bemerkte, etwas mit Sand verunreinigt; die Analyse gab durchgängig den Kieselerdegehalt 2—3 Procent zu hoch; ich habe deswegen die bei dem Aufschliessen mittelst kohlensauren Baryts gefundene Menge an Kieselerde hier nicht mitgetheilt; da aber die kohlensaure Baryterde ausser dieser Verunreinigung mit etwas Sand sonst völlig rein gefunden wurde, so war natürlich kein Grund vorhanden, diese Analysen hinsichtlich der übrigen Bestandtheile des Porphyrs zu verwerfen. Bei dieser ersten Varietät musste die Analyse, welche zur Bestimmung der Alkalien angestellt wurde, wegen Mangel an Material mit einer verhältnissmässig etwas zu geringen Quantität ausgeführt werden. Folgende sind die aus den Analysen sich ergebenden Zahlenresultate:

	I. (Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,682.		II. (Mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 0,785.	
		In 100 Th.		In 100 Th.
Kieselerde	1,192	70,85	—	—
Thonerde	0,238	14,15	0,132	16,81
Eisenoxyd	0,046	2,73		
Kalkerde	0,031	1,84	0,011	1,40
Talkerde, Manganoxyd	Spur	—	—	—
Kali	—	—	0,028	3,57
Natron	—	—	0,041	5,23
Glühverlust	0,011	0,65	—	—

Mittel aus beiden Analysen.

		Sauerstoff.
Kieselerde	70,85	36,81
Thonerde	14,12	6,59
Eisenoxyd	2,72	0,83
Kalkerde	1,62	0,46
Kali	3,57	0,61
Natron	5,23	1,31
Glühverlust	0,65	
	98,76.	

2) *Rother Porphyr vom Tanzberge bei Diemitz.*

Der Porphyr des Tanzberges bei Diemitz bietet im Aeussern mancherlei Verschiedenheiten von dem vorher beschriebenen des Sandfelsens dar. Die Farbe ist durchgängig roth, ohne irgend in andere Farben überzugehen, als dass die rothe Farbe allmählig durch Zersetzung ausbleicht. Die Zersetzung selbst jedoch scheint hier weit langsamer von Statten zu gehen; man sieht in dieser Gegend gar keine Ablagerungen von Kaolinen, die Felsen selbst, in so weit sie zu Tage stehen, haben allenthalben ihre rothe Farbe beibehalten, nur der in der Masse befindliche Feldspath bleicht zuweilen aus und bildet, noch in der ursprünglichen Krystallform des Feldspaths zusammenhängend, grössere oder kleinere Massen einer zart und etwas fettig anzufühlenden specksteinähnlichen Substanz, welche dann in der rothen, festen, noch zum grössten Theile unveränderten Grundmasse deutlich hervortreten. Der Feldspath selbst bildet hier nicht selten kreuzähnliche, zwillingsartige Verwachsungen. Von sonstigen Gemengtheilen ist nur der Quarz zu erwähnen, der hier häufiger als in den andern Porphyr-Varietäten als kleine rundliche Körner oder in dihexaëdrischen Gestalten, an der Oberfläche mit trübem Fettglanz, auf dem muschligen Bruche mit lebhaftem Glasglanze vorkommt. Kleine schwarze oder bronzefarbene Glimmerblättchen sind selten zu bemerken und der Flussspath scheint hier ganz zu fehlen. Das specifische Gewicht wurde gefunden

bei + 19° C. = 2,594;

und die Analyse wies folgende Zusammensetzung nach:

	I. (Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,522.	In 100 Th.	II. (Mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,511.	In 100 Th.
Kieselerde	1,159	75,62	—	—
Thonerde	0,154	10,04	0,204 (Thonerde u. Eisenoxyd)	13,51 (Thonerde u. Eisenoxyd)
Eisenoxyd	0,056	3,67		
Kalkerde	0,008	0,54	0,007	0,45
Kali	—	—	0,063	4,16
Natron	—	—	0,058	3,84
Glühverlust	0,016	1,10	—	—

Mittel aus beiden Analysen.

		Sauerstoff.
Kieselerde	75,62	39,29
Thonerde	10,01	4,67
Eisenoxyd	3,65	1,12
Kalkerde	0,47	0,14
Kali	4,16	0,71
Natron	3,84	0,98
Glühverlust	1,10	—
	98,85.	

3) *Weisser Porphyr vom Sandfelsen.*

Dieser Porphyr findet sich in der Nähe des unter No. 1 beschriebenen Gesteines anstehend und ist vielleicht aus demselben durch eine im Beginn begriffene Verwitterung entstanden. Die rothe und graue Farbe ist völlig durch den zersetzenden Einfluss von Luft, Sonne und Wasser verschwunden; das Gefüge ist schieferartig geworden; er sondert sich leicht nach einer besimmten Richtung in mehr oder weniger dünne Platten ab, und zwischen den Platten hat sich oft eine erdige kaolinartige Substanz abgesetzt, so dass die ganze Masse schon beim Anhauchen einen deutlichen Thongeruch erkennen lässt. Der Feldspath ist ebenfalls farblos geworden, die Blättrigkeit zwar noch deutlich, aber der perlmutterartige Glanz des Hauptbruches meist sehr matt. In Folge der Verwitterung erscheint der Feldspath wie die Grundmasse zuweilen etwas zerfressen und durchlöchert; die unveränderten Quarzkörner treten in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit jetzt deutlicher hervor. Von Nebenbestandtheilen, von Glimmer und Flussspath ist in diesem Porphyr keine Spur zu entdecken. Im Uebrigen ist die Grundmasse, so wie der Feldspath, noch sehr fest und scheint chemisch nur wenig verändert zu sein. Für die folgenden Analysen wurden solche Stückchen ausgewählt, die noch hart und fest waren und ausser dem Ausbleichen der Farbe keine weitere Veränderung erlitten hatten. Nach dem Entfernen der anhängenden erdigen Substanz wurde das specifische Gewicht des zu einem groben Pulver zerstossenen Gesteines

bei 19° C. = 2,596

gefunden. Die auf dieselbe Weise, wie die früher mitgetheilten, ausgeführten Analysen führten zu folgenden Zahlenverhältnissen;

	I. (Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,616.		II. (Mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,482.	
		In 100 Th.		In 100 Th.
Kieselerde	1,233	76,29	—	—
Thonerde	0,244	13,86	0,213	14,37
Eisenoxyd	0,012	0,74		
Kali	—	—	0,036	2,43
Natron	—	—	0,080	5,39
Glühverlust	0,013	0,82	—	—

Mittel aus beiden Analysen.

		Sauerstoff.
Kieselerde	76,29	39,64
Thonerde	13,80	6,44
Eisenoxyd	0,72	0,22
Kali	2,43	0,41
Natron	5,39	1,38
Glühverlust	0,82	—
	99,45.	

4) *Gelblicher Porphyr vom Sandfelsen.*

Diese der vorigen in chemischer wie in physikalischer Hinsicht sehr ähnliche Porphyr-Varietät findet sich an demselben Fundorte, ganz in der Nähe des durch das Vorkommen von Chromocker bekannt gewordenen Abhanges. Sie zeigt gleichfalls ein schiefriges Gefüge und auf den Absonderungsflächen befindet sich eine erdige kaolinartige Masse mit derselben schmuziggelben Farbe wie die Substanz dieses Porphyrs selbst. In Hinsicht der Härte, Festigkeit, der Beschaffenheit der Grundmasse und der Gemengtheile stimmt sie ganz mit der vorigen überein. Das spec. Gew. der von den erdigen Bestandtheilen so viel wie möglich abgesonderten Hauptmasse wurde

bei 19° C. = 2,591

gefunden. Aus den Analysen ergab sich die folgende Zusammensetzung:

	I. (Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 1,771.	In 100 Th.	II. (Mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.) Angewandte Menge: 2,040.	In 100 Th.
Kieselerde	1,355	76,49	—	—
Thonerde	0,250	13,42	0,282	13,80
Eisenoxyd	0,016	0,90		
Kali	—	—	0,064	3,14
Natron	—	—	0,082	4,02
Glühverlust	0,020	1,17	—	—

Mittel aus beiden Analysen.

		Sauerstoff.
Kieselerde	76,49	39,75
Thonerde	13,25	6,18
Eisenoxyd	0,88	0,27
Kali	3,14	0,54
Natron	4,02	1,03
Glühverlust	1,17	—
	98,95.	

Den Resultaten der Untersuchung der beschriebenen 4 Porphyr-Varietäten aus der Umgegend von Halle lassen sich noch einige allgemeinere Bemerkungen beifügen. Ich schicke denselben zuvörderst noch folgende übersichtliche Zusammenstellung voraus.

Die mit möglichster Genauigkeit bestimmten spec. Gewichte wurden bei 19° C. folgendermaassen gefunden:

1) Grauer Porphyr vom Sandfelsen = 2,643,
2) rother Porphyr vom Tanzberge = 2,594,
3) weisser Porphyr vom Sandfelsen = 2,596,
4) gelblicher Porphyr vom Sandfelsen = 2,591.

Die quantitativen Mengenverhältnisse der einzelnen, die ganze Masse des rothen Porphyrs zusammensetzenden Mineralien kann man auf folgende Weise berechnen und den Porphyr selbst sich aus den folgenden Gemengtheilen zusammengesetzt denken.

1) *Grauer Porphyr.*

Kalifeldspath	17,10	= 61,01
Natronfeldspath	43,91	
überschüssige Kieselerde	30,00	
Thonerde, Eisenoxyd, Kalk u. s. w.	7,10	
	98,11.	

2) *Rother Porphyr.*

Kalifeldspath	25,03	= 57,75
Natronfeldspath	32,72	
überschüssige Kieselerde	36,59	
Eisenoxyd, Kalk	3,88	
	98,22.	

3) *Weisser Porphyr.*

Kalifeldspath	14,72	= 60,86
Natronfeldspath	46,14	
überschüssige Kieselerde	34,74	
Thonerde, Eisenoxyd	4,03	
	99,63.	

4) *Gelblicher Porphyr.*

Kalifeldspath	19,07	= 53,50
Natronfeldspath	34,43	
überschüssige Kieselerde	40,24	
Thonerde, Eisenoxyd	4,04	
	97,78.	

Der Glühverlust des bei 100—120° getrockneten Minerals ist hier als hygroskopische Feuchtigkeit betrachtet und ausser Acht gelassen worden.

Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass der rothe Porphyr von Halle wirklich aus den angeführten Gemengtheilen als solchen bestehe, dass die Substanz des Kali- und Natronfeldspaths meistens in überwiegender Menge vorhanden sei, die eigentliche Grundmasse aber, als Bindemittel für den Feldspath und für die anderen seltneren Gemengtheile allein aus Kieselerde bestehe, welche gewöhnlich durch kleine Mengen Eisenoxyd, Mangan-

oxyd, Thonerde u. s. w. verunreinigt und gefärbt erscheint, dass, mit einem Worte, die Grundmasse ein dem (unten beschriebenen) Knollenstein analoges Gebilde sei, aus welchem die Masse des Feldspaths nur nicht so vollkommen sich hat ausscheiden können, wie diess bei diesem der Fall ist. Durch allmählige Verwitterung des Feldspaths zerfällt der Porphyr zu einer erdigen Substanz; die eigentliche Grundmasse wird hierbei, ausser dass die Färbung verschwindet, nicht chemisch, sondern nur mechanisch verändert; der Feldspath allein bildet im zersetzten Zustande eine neue chemische Verbindung, den Kaolin, welcher mit der unveränderten, nur ausgeblichenen Grundmasse des Porphyrs gemengt bleibt und sich von derselben durch Behandlung mit Schwefelsäure abscheiden lässt. (Vergl. die Untersuchungen über den *Knollenstein.*)

Wenn man die specifischen Gewichte der beschriebenen Porphyr-Varietäten betrachtet, so bemerkt man nur bei der ersteren ein von dem der übrigen, unter sich fast genau übereinstimmenden, ziemlich bedeutend abweichendes specifisches Gewicht. Diess hat seinen Grund nicht sowohl in der überwiegenden Menge des Feldspaths, sondern vielmehr in dem bedeutend geringeren Gehalt an Kieselerde (um 5 bis 6 Proc. geringer), welcher wiederum zusammenhängt mit der sich schon dem Auge deutlich darbietenden Einmengung von verschiedenen Mineralien, wie Glimmer, Flussspath, Eisenglanzschüppchen u. s. w., die keinen wesentlichen Charakter des rothen Porphyrs ausmachen, sondern nur zufällig an einigen Orten sich einstellen.

Die Hauptbestandtheile des Porphyrs, der Feldspath und die Grundmasse, scheinen in ihrem specifischen Gewichte nur wenig von einander verschieden zu sein, wie auch aus dem weiter unten angeführten specifischen Gewichte verschiedener Varietäten des Knollensteins hervorzugehen scheint. Ich betrachte deswegen das bei diesen drei Porphyr-Arten gefundene specifische Gewicht als das dem älteren rothen Porphyr von Halle eigenthümliche (im Mittel = 2,594). Will man auf die gefundenen kleinen Verschiedenheiten einiges Gewicht legen, so sieht man allerdings, dass mit der Zunahme der Feldspathmasse auch das specifische Gewicht ein wenig sich erhöht; bei dem *gelblichen Porphyr*, wo die Menge der Feldspathsubstanz = 53,50 Proc. gefunden wurde, ist das specifische Gewicht am niedrigsten = 2,591, bei dem

weissen Porphyr hingegen (Feldspath = 60,86) am höchsten = 2,596.

Zur Vergleichung führe ich hier endlich noch eine Analyse des *rothen Porphyrs von Kreuznach* von E. Schweizer an (s. dies. Journ. Bd. XXII. S. 155—158), welche für denselben die folgende procentische Zusammensetzung geliefert hat:

		Sauerstoff.
Kieselerde	70,50	36,63
Thonerde	13,50	6,30
Eisenoxyd	5,50	
Kalkerde	0,25	
Magnesia	0,40	
Kali	5,50	0,94
Natron	3,55	0,91
Chlor	0,10	
Glühverlust	0,77	
	100,07.	

Oder, nach dem Alkaligehalt berechnet:

Kalifeldspath	33,25	} = 63,65
Natronfeldspath	30,40	
überschüssige Kieselerde	27,27	
Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Chlor	8,38	
	99,30.	

Die Zusammensetzung des rothen Porphyrs von Kreuznach stimmt also fast genau mit dem von Halle überein (s. No. 1); nur scheint die Grundmasse etwas eisenhaltiger zu sein. Das specifische Gewicht dieses Porphyrs ist nicht mitgetheilt worden.

II. *Der Chromocker vom Sandfelsen.*

Das bekannte Vorkommen des *Chromockers* an dem Sandfelsen bei Halle, dort, wo der jähe Abhang gegen die Saale hin sich zuerst dem Auge des Beobachters darbietet, beschränkt sich auf einen kleinen Raum von wenigen Fuss Breite. Es befindet sich hier ein verwitterter Porphyr von gelblicher oder weisser Farbe, ähnlich den im Vorigen beschriebenen Porphyr-Varietäten, jedoch

selten von so deutlich schiefrigem Gefüge und gewöhnlich in einem höheren Stadium der Verwitterung begriffen, als bei diesen beobachtet wurde. Auf den Absonderungsflächen dieses Gesteines befindet sich der Chromocker als Anflug, oder er zeigt sich auch in dünnen Schnüren, das mehr oder weniger feste Gestein durchziehend. Die Farbe des Chromockers ist zeisig-, apfel- und berggrün, und zumal bei feuchter Witterung oder im nassen Zustande tritt er mit schöner tief blaugrüner Färbung besonders deutlich hervor. Er fällt dann in kleinen Partien aus dem Muttergestein heraus oder lässt sich mit Leichtigkeit von demselben ablösen; er hat dann nicht selten ein fast blättriges Gefüge und ist ein wenig fettig anzufühlen, meist jedoch, und besonders im trocknen Zustande, einen vollkommen erdigen Bruch und einen glänzenden Strich. Selten hat er, selbst in kleineren Massen, das Aussehen einer völlig gleichartigen Substanz; bricht man ein Stückchen durch, so sieht man auf dem Bruche sehr häufig, ausser mehr oder weniger grossen Quarzkörnchen, grössere oder kleinere Partien einer weissen Substanz, die, ausser in der Farbe, freilich dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen wie der Chromocker selbst, aber zugleich auch ganz das Aussehen des zersetzten Porphyrs haben und zuweilen sogar noch in ihren äusseren Umrissen deutlich die Formen der ursprünglichen Feldspathkrystalle erscheinen lassen. Das Ganze hat demnach das Aussehen eines zersetzten Porphyrs, welcher mit einer chromhaltigen, vielleicht dem Kaolin analog zusammengesetzten Substanz mehr oder weniger gleichmässig und vollständig getränkt und durchzogen ist. Von der chemischen Untersuchung eines so gemengten Minerals lassen sich im voraus keine völlig genauen Resultate erwarten. Ich habe auf dem im Folgenden beschriebenen Wege versucht, mir über die chemische Constitution dieser Substanz einige Aufklärung zu verschaffen.

Zunächst bemühte ich mich, durch eine Reihe von Versuchen den Wassergehalt oder den Glühverlust des Chromockers festzustellen. Die Bemerkung, welche ich schon früher im Allgemeinen gemacht habe, gilt auch namentlich von dieser Substanz, dass die Untersuchungen zu oft weit auseinander gelegenen Zeiten angestellt, und dass das Material zu denselben bei verschiedener Witterung und zu verschiedenen Jahreszeiten eingesammelt wurde. Immer jedoch war dasselbe, ehe es der Untersuchung unterworfen

wurde, im Sommer bei gewöhnlicher Lufttemperatur und im Winter bei der gewöhnlichen Stubenwärme längere Zeit aufbewahrt worden, so dass es also als völlig lufttrocken angesehen werden konnte. Der Wassergehalt wurde immer nach der gehörigen Vorbereitung durch den Glühverlust, welchen die Substanz im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erlitt, gefunden und berechnet. Die einzelnen Versuche selbst lieferten mir die folgenden Resultate:

1) Lufttrockne Substanz	1,457 Grm.	
über Schwefelsäure 24 St. lang getrocknet	1,406	
bei 110—120°	1,405	
	0,052 =	3,57 Proc.
im Platintiegel geglüht	1,302	
	0,103 =	7,07 -
		10,57 Proc.

2) Lufttrockne Substanz	3,632	
bei 100—110° getrocknet	3,523	
	0,109 =	3,00 Proc.
von dieser Substanz	0,783	
geglüht	0,737	
	0,046 =	5,90 -
		8,90 Proc.

3) Lufttrockne Substanz	1,951	
bei 100—110° getrocknet	1,889	
	0,062 =	3,18 Proc.
geglüht	1,771	
	0,118 =	6,05 Proc.
		9,23 Proc.

4) Geschlämmte und bei 110° getrocknete Substanz	1,605	
bis 130° erhitzt	1,603	
geglüht	1,505	
	0,098 =	6,04 Proc.

5) Mehrere Tage lang über
Schwefelsäure getrocknet 1,833
geglüht 1,722
0,111 = 6,06 Proc.

6) Substanz, über Schwefelsäure getrocknet 2,568
geglüht 2,398
0,170 = 6,62 Proc.

Mittel des gefundenen Wassergehaltes der lufttrocknen Substanz 9,57 Proc.
Mittel des gefundenen Wassergehaltes der bei 100—120° getrockneten Substanz 6,29 -

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass der Chromocker, im lufttrocknen Zustande bis 100—120° erhitzt, oder auch längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, genau ein Drittel seines ganzen Wassergehaltes verliert. Diess beträgt ungefähr 3 Proc.; wo der Verlust bei 100° oder über Schwefelsäure etwas geringer oder höher gefunden wurde, war ebenfalls der Glühverlust im Platintiegel verhältnissmässig etwas geringer oder grösser. Ueber 120° erhitzt, nimmt der Wassergehalt nach und nach immer mehr ab, je höher die Hitze steigt. Aus diesem constanten, so viel mir bekannt, bisher bei keiner andern kaolinartigen Substanz beobachteten Verhalten scheint es mir wahrscheinlich, dass man diesen Gewichtsverlust, welchen der Chromocker bei 100° oder im leeren Raume über Schwefelsäure erleidet, durchaus nicht hygroskopischem Wasser zuschreiben darf, sondern dasselbe als zur chemischen Constitution des Minerals gehörig betrachten muss.

Das specifische Gewicht des Chromockers wurde

bei 19° C. = 2,701

und bei einer andern Menge

= 2,695

gefunden. Die Substanz war jedoch zur Bestimmung des absoluten Gewichtes, nachdem sie im Wasser gewogen war, bei 100°

getrocknet worden und enthielt nur etwas über 6 Proc. Wasser. Berechnet man jedoch das specifische Gewicht auf das Mineral im lufttrocknen Zustande (also mit circa 9 Proc. Wasser), so wurde bei dem letztern Versuche dasselbe

$$= 2{,}571$$

gefunden.

Zu den Analysen wurden die schönsten Stücke ausgesucht, von möglichst gleichmässigem Gefüge und von allen Gemengtheilen, namentlich von den eingesprengten Quarzkörnchen so viel wie möglich gereinigt. Die Substanz wurde von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen, sie färbt sich durch Aufnahme von ein wenig Eisenoxyd und Chromoxyd nur schwach; dagegen wurde die bei der Analyse kaolinartiger Mineralien befolgte Methode der Behandlung mit Schwefelsäure auch hier anwendbar gefunden. Der Chromocker wurde in einer geräumigen Platinschale mit chemisch reiner, etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen, damit mehrere Stunden lang digerirt, dann die überschüssige Schwefelsäure fast völlig verdampft, die trocken zurückbleibende Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet, darauf (gewöhnlich erst nach Verlauf von circa 20 Stunden) mit destillirtem Wasser übergossen, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure mehrere Mal ausgekocht, bis diese nicht mehr gefärbt erschien. Die zurückbleibende Kieselerde, gemengt mit einer quarzigen Substanz, war weiss im nassen Zustande, zeigte jedoch nach dem Trocknen einen höchst geringen Stich in's Grüne; die Masse wurde zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Natron ausgezogen, bis nichts mehr aufgelöst wurde. Der Rückstand, der zum grössten Theile aus einer festen körnigen, sandartigen Substanz bestand, wurde abfiltrirt, das Filter verbrannt und gewogen. Von dem durch die Schwefelsäure nicht angegriffenen Rückstande aus der Analyse I. wurden

0,668 Grm.

mittelst kohlensauren Natrons aufgeschlossen und auf die gewöhnliche Weise folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselerde	0,629 Grm.	=	94,16 Proc.
Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd	0,030 -	=	4,49 -
	0,659 Grm.	=	98,65 Proc.

Diess giebt also eine der Grundmasse des Porphyrs völlig analoge Zusammensetzung, nur dass eine geringe Menge des durch die Schwefelsäure nicht vollständig zersetzten Chromockers dieselbe ein wenig verändert haben mag.

Die in der concentrirten Lauge von kohlensaurem Natron aufgelöste Kieselerde wurde mittelst Salzsäure ausgeschieden, die Flüssigkeit eingedampft, getrocknet, aufgelöst, filtrirt, die Kieselerde gesammelt und nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Die ursprüngliche saure Flüssigkeit nun, von der das Gemenge der Kieselerde und des unlöslichen Rückstandes abfiltrirt worden war, wurde mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit in der Platinschale eingedampft und nach der bekannten Methode zur Bestimmung der Alkalien behandelt. Der Niederschlag aber wurde noch feucht auf dem Filter in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Thonerde durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge aufgelöst, aus dieser durch Salmiak wieder abgeschieden und dem Gewichte nach bestimmt. Das in der Kalilauge unlösliche Chromoxyd und Eisenoxyd wurde wiederum in Salzsäure gelöst, reine Weinsteinsäure zugesetzt, mit Ammoniak übersättigt, das Eisen als Schwefeleisen mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen, abgeschieden und als Eisenoxyd nach dem Glühen gewogen. Die weinsteinsäurehaltige Flüssigkeit wurde eingedampft, in einer kleinen Platinschale die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt und das übrig bleibende reine Chromoxyd gewogen. Diese Methode zur Abscheidung und Bestimmung des Chromoxyds ist nicht ganz vollkommen, da noch immer eine geringe Menge desselben, selbst nach stundenlangem Kochen, in der Kalilauge aufgelöst bleibt und mit der Thonerde zugleich ausgeschieden wird.

Die nach der angegebenen Methode ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I. Lufttrockne Substanz = 2,833.
(Von der Wasserbestimmung No. 2.)

		In 100 Th.
Kieselerde	0,971	34,22
Thonerde	0,669	23,61
Eisenoxyd / Chromoxyd	0,146	5,15
Kali	0,076	2,33
Natron	0,010	0,35
Glühverlust	0,252	8,91
Rückstand	0,724	25,55
		100,12.

Nach Abzug des Rückstandes.
2,833 — 0,724 = 2,109.

		In 100 Th.
Kieselerde	0,971	46,05
Thonerde	0,648	30,73
Eisenoxyd / Chromoxyd	0,146	6,92
Kali	0,076	3,60
Natron	0,010	0,48
Glühverlust	0,252	11,95
	2,103	99,73.

II. Geglühte Substanz = 2,290.
(Von der Wasserbestimmung No. 6.)

Mit dem Wassergehalte berechnet:
2,290 + 0,242 = 2,532.

		In 100 Th.
Kieselerde	0,860	33,96
Thonerde	0,564	22,27
Eisenoxyd	0,062	2,45
Chromoxyd	0,084	3,31
Kali / Natron	0,075	2,96
Glühverlust	0,242	9,56
Rückstand	0,669	26,42
	2,556	100,93.

Nach Abzug des Rückstandes.

2,532 — 0,669 = 1,863.

		In 100 Th.
Kieselerde	0,860	46,16
Thonerde	0,564	30,27
Eisenoxyd	0,062	3,33
Chromoxyd	0,084	4,51
Kali / Natron	0,075	4,26
Glühverlust	0,242	12,99
	1,887	101,52.

Mittel aus beiden Analysen.

Kieselerde	46,11	23,96	= 4 × 579
Thonerde	30,53	14,26	
Eisenoxyd	3,15	0,97 16,50	= 3 × 550
Chromoxyd	4,28	1,27	
Kali	3,44	0,59	
Natron	0,46	0,11	
Glühverlust	12,52	11,13	= 2 × 556
	100,49.		

Im Ganzen stimmt diese Zusammensetzung mit der von Forchhammer zuerst aufgestellten Formel für die Kaoline überein:

$$\ddot{A}l_3 \dddot{S}i_4 + 6\,Aq.$$

Bei 100—110° verliert die Substanz ein Drittel des Wassergehaltes, und die Formel des bei dieser Temperatur oder über Schwefelsäure getrockneten Chromockers ist also:

$$\ddot{A}l_3 \dddot{S}i_4 + 4\,Aq.$$

Das Verhalten in der Wärme, ferner der bedeutende Gehalt an Alkali lassen eine so einfache Formel zweifelhaft; endlich bleibt es noch völlig unbestimmt, ob das Chrom- und Eisenoxyd, als mit der Thonerde isomorphe Körper, mit dieser zugleich und der vorhandenen Kieselerde ein kaolinartiges Mineral bilden (wie es mir allerdings am wahrscheinlichsten erscheint), oder ob diese Oxyde vielleicht mit den Alkalien und einem Theile der Kieselerde eine eigenthümliche Verbindung eingehen, welche mit dem

in überwiegender Menge vorhandenen Kaolin nur mechanisch gemengt sei.

Die von Duflos *) ausgeführte Analyse des Chromockers stimmt so ziemlich mit deu meinigen überein, wenn man die von ihm als Kieselerde berechneten Quarzkörner und Theilchen der Gebirgsart in Abzug bringt.

III. Der Knollenstein.

Als Einleitung zu der chemischen Untersuchung, welche ich über diese gangartige Nebenbildung des rothen Porphyrs von Halle angestellt habe, möge es mir erlaubt sein, die Beschreibung und Charakterisirung dieses Gesteines aus der vortrefflichen „Uebersicht der orographischen und geognostischen Verhältnisse vom nordwestlichen Deutschland, von Friedrich Hoffmann“ (2. Abthl. S. 635) hier wörtlich mitzutheilen.

„*Vorkommen des sogenannten Knollensteins.* Unter dieser Benennung begreift man das Vorkommen eines eigenthümlichen, bis jetzt noch nicht genau untersuchten Fossils, welches in der Mitte zwischen *Quarz* (Hornstein) und dichtem *Feldspath* zu stehen scheint, von heller Farbe und im äussern Ansehen dem letzteren ähnlicher als dem ersteren, wenn gleich durch die Härte sehr ausgezeichnet an *Hornstein* erinnernd.“

„In der gleichförmig dichten Grundmasse desselben, welche sich durch ein knolliges, gleichsam geflossenes Oberflächen-Ansehen auszeichnet, pflegen gewöhnlich eine Menge kleiner stumpfeckiger *Quarzkörner* zerstreut zu liegen. In einzelnen Partien findet man ferner eine eigenthümliche Löchrigkeit vorwaltend, welche zum Theil von ausgewitterten *Feldspath-Krystallen* herrührt, deren Zerstörung mitten in den dichten, festen Massen etwas Räthselhaftes hat. Auch ist es wirklich sehr sonderbar, dass man niemals den *Feldspath* hier im frischen Zustande antrifft. Oft sind seine Umrisse indess noch kenntlich und sehr scharf erhalten, häufiger dagegen sind sie höckerig und so unregelmässig, dass man nicht umhin kann, zu glauben, sie seien durch irgend ein zerstörendes Agens (Umschmelzung, Zerfressung und dergleichen) aufgebläht und verzehrt worden. In dieser gewöhnlichen Gestalt zeigt sich unser Gestein am sogenannten

*) Schweigger-Seidel's Journ. Bd. LXIV. 1832. S. 249—252.

Weinberge, unmittelbar unter dem *Galgberge* bei *Halle*, einen rauhen, felsigen Kamm bildend, welcher sich an den älteren Porphyr desselben anschliesst; dieser Kamm scheint ferner quer durch die Porphyre dieser Gegend zu setzen und hebt sich namentlich mit senkrecht niedersetzenden Wänden von Neuem aus der Kuppe des *Reilsberges* hervor. Dort hat das zerstörte, veränderte Ansehen desselben zuweilen so zugenommen, dass grössere Partien fast schon an *schlackenartige Gebilde* erinnern, und dort ist, merkwürdig genug, dieselbe Gesteins-Abänderung, welche am *Galgberge* mit dem ältern Porphyr so innig verwebt ist, in der innigsten Verbindung mit dem jüngern."

„Merkwürdig indess, und höchst auffallend das Ansehen einer später veränderten Masse tragend, ist ein Vorkommen des *Knollensteins*, welches man vor wenigen Jahren im ältern Porphyr, östlich von *Brachwitz* gefunden. Es trat dort sehr deutlich als Ausfüllungsmasse einer wahren Gangspalte auf, welche mit senkrecht niedersetzenden Wänden, von Norden nach Süden streichend, etwa bis 30′ tief verfolgt worden ist. Man fand darin *Knollenstein* von weisser und rother Farbe in geschiedenen Trümmern neben einander, auf der Oberfläche körnig und deutlich in einen fein krystallisirt körnigen Quarz übergehend, welcher als ein eckig körniger Sand den Hauptheil der Spalte ausfüllt, so dass die Knollensteine selbst in ihm wie in zerstreuten, unförmlichen Blöcken liegen. Viele derselben sind auf eine so auffallende Weise durchlöchert und zerfressen, dass sie sich in schaumige, zellige Massen verwandeln, welche bei erster oberflächlicher Ansicht kaum von wahren *Schlacken* unterschieden werden können. Die drusigen Wände der einzelnen Blasenräume sind gewöhnlich mit einem feinen Ueberzuge von *Schwarzbraunsteinerz* bekleidet, und nicht selten auch befinden sich darin eckige Flecken von *Porcellanerde*. Die verzerrten Umrisse von *Feldspath-Krystallen* treten zugleich dann sehr deutlich aus der Gestalt dieser unregelmässigen Blasenräume hervor, und in ihnen sind zuweilen auch die Blättchen der früher darin gewesenen *Feldspathe* noch sichtbar. Doch auch sie sind in körnige Quarzmasse verwandelt und liegen frei in den leeren Zwischenräumen. Uebrigens zeigt ausserdem sich hier nicht selten *Rotheisenrahm* und *Schwarzbrau*[illegible]*teinerz* auf den Klüften in grösserer Quantität, und es sind [illegible]männische Versuche dadurch veranlasst

worden, welche die Lage dieser merkwürdigen Spalten-Erfüllung aufgeklärt haben."

„Das Nebengestein dieser Spalte, der *alte Porphyr*, ist zugleich immer im höchsten Grade aufgelöst und verwittert. Wir sind demnach sehr geneigt, das Ganze hier mit dem Ansehen von Massen zu vergleichen, welche durch den Einfluss *saurer Dämpfe* in den noch gegenwärtig durch vulcanische Wirkungen heimgesuchten Gegenden durchdrungen, aufgelöst und verändert worden; denn es zeigen sich in der That nur sehr wenige Erscheinungen, welche an Schmelzung erinnern möchten, und jedenfalls würden dann wohl die geschmolzenen Substanzen nicht an Ort und Stelle selbst hier erzeugt, sondern nur aus der Tiefe heraufgestiegen sein. Alles, was hier der Schlacke ähnlich sieht, unterscheidet sich dadurch sehr wohl von wahren Schlacken, dass die Blasenräume hier nie die verrundete Gestalt haben, welche sie annehmen müssten, wenn in einer flüssigen, erhärteten Grundmasse Luftblasen gefangen bleiben. Wie tief übrigens diese senkrechte Spalte niedersetzt, ist noch unbekannt; ihre Längen-Erstreckung beträgt, wie die auf der Oberfläche umherliegenden Schlackenstücke beweisen, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Merkwürdig ist es gewiss noch, dass auch sie in der Längen-Axe der Haupt-Porphyr-Verbreitung gerissen ist. Noch kennen wir überdiess Vorkommnisse des sogenannten *Knollensteins* an andern Puncten mehrfach, doch minder deutlich und viel räthselhafter als diese."

Dieser genauen Beschreibung des *Knollensteins* und seines Vorkommens habe ich hier nichts hinzuzufügen; erst nach der Mittheilung der Resultate der von mir ausgeführten chemischen Untersuchungen über denselben werde ich mir noch einige Bemerkungen über sein Auftreten wie über sein Verhalten zum eigentlichen Porphyr erlauben.

1) *Knollenstein, als Geschiebe auf der Höhe des Galgberges gefunden.*

Er bildet eine dichte, feste, weisse Masse, im Bruche matt und etwas rauh anzufühlen, nicht selten jedoch in das Halbsplittrige übergehend. Auf der Bruchfläche zeigen sich eine Menge kleiner und sehr kleiner stark glänzender Quarzkörner, die durch die graue Farbe und ihren Glanz aus der matt weissen Grundmasse sehr deutlich hervortreten. Ferner sieht man auf der Bruchfläche viele ganz kleine Pünctchen und feine Striche,

die von einer gelben thonartigen Substanz herrühren, die das Zersetzungsproduct des ursprünglich in der Masse vorhanden gewesenen Feldspaths ausmachen. Die Puncte und Striche sind aber so fein, dass, obgleich sie in grosser Menge vorhanden sind, doch der in ihnen sich befindende Thon bei der Analyse nur eine höchst geringe Menge an Thonerde und Eisenoxyd geliefert hat. Die Substanz des Knollensteins selbst scheint auch etwas verändert zu sein. Obgleich nämlich die Grundmasse des Knollensteins allein oft aus fast chemisch reiner Kieselerde besteht, so ist dieselbe nichtsdestoweniger doch einer Art von Verwitterung und mechanischer Zersetzung unterworfen. Aus einer hornsteinartigen, sehr verschiedenartig gefärbten Masse mit vollkommen splittrigem Bruche, mit etwas fettartigem Glanze und von harter und zäher Beschaffenheit, geht dieselbe durch den Einfluss von Sonne, Luft und Wetter allmählig in eine graulich- oder gelblich-weisse Substanz über, welche chemisch nicht verändert ist, aber Glanz, splittrigen Bruch, Härte und Zähigkeit fast ganz verloren hat und jetzt eine matte, etwas rauh anzufühlende, zuweilen sogar erdige Bruchfläche darbietet, mit Leichtigkeit zu einem feinen, aus fast chemisch reiner Kieselerde bestehenden Pulver zu zerschlagen und zu zerreiben ist. Die oben beschriebene Knollenstein-Varietät hatte diese Art der Verwitterung bis zu einem gewissen Grade erlitten; sie war auch mit Leichtigkeit zu einem feinen Pulver zu zerreiben und auf dem unebenen Bruche sogar ein wenig an die Zunge anhängend. Das specifische Gewicht dieses zu einem groben Pulver zerschlagenen Knollensteins wurde bei 12° C. bestimmt und gefunden

$$= 2{,}602.$$

Da ich anfangs, von dem Aussehen des Gesteines getäuscht, eine dem dichten Feldstein analoge Zusammensetzung vermuthete, so behandelte ich eine gewisse Quantität dieser Gesteinsabänderung mit kohlensaurem Baryt in der Weissglühhitze, um den in ihr vorausgesetzten Alkaligehalt zu bestimmen. Das auf diese Weise aufgeschlossene Mineral wurde nach der bekannten Methode untersucht. Ich fand folgende einfache Zusammensetzung:

Substanz, bei 120° getrocknet,	2,864
— geglüht	2,857
Glühverlust	0,007 = 0,24 Proc.

Zur Analyse verwandte Menge: 1,605.

Kieselerde	1,589	=	99,11 Proc.
Thonerde, Eisenoxyd	0,010	=	0,59 -
Glühverlust	0,004	=	0,24 -
			99,94 Proc.

2) *Knollenstein vom Weinberge.*

Anstehend; sehr fest und zähe, dicht und scharfsplittrig wie ein Feuerstein; von Farbe matt weiss, von aussen nach innen zu in's Fleischrothe übergehend; in der Masse finden sich eine Menge kleiner glänzender, durchsichtiger Quarzkörner fest eingewachsen. Die ursprüngliche, von Eisen- und Manganoxyd herrührende Färbung ist an der Oberfläche durch den ersten Einfluss der Atmosphäre schon völlig verschwunden. Es ist in diesem Gesteine keine Spur von zersetztem Feldspath und von die frühere Gegenwart desselben verrathenden Löchern und Poren vorhanden. Das specifische Gewicht fand ich

bei 12° C. = 2,616.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz, getrocknet	2,072
— geglüht	2,068
Verlust	0,004 = 0,19 Proc.

Zur Analyse verwandte Substanz: 1,928.

Kieselerde	1,909	=	99,03 Proc.
Thonerde, Eisenoxyd	0,013	=	0,67 -
Manganoxyd	0,008	=	0,52 -
Glühverlust	0,004	=	0,19 -
	1,934	=	100,41 Proc.

Die Substanz war für diese Analyse wie für alle folgenden des Knollensteins mit Hülfe des trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen worden.

3) *Knollenstein, als Geschiebe auf den Höhen zwischen Giebichenstein und Trotha gefunden.*

Unbestimmt röthlich-weiss gefärbt; ohne deutlich ausgeschiedene Quarzkörner; aber etwas porös, mit kleinen eckigen Löchern

und Vertiefungen, in welchen oft noch etwas zersetzte Feldspathmasse sich befindet. Der Bruch ist etwas rauh und körnig, nicht so dicht und scharfsplittrig wie bei den vorhergehenden Varietäten. Das specifische Gewicht fand sich

bei 12° C. = 2,598.

Substanz, getrocknet	1,506	
— geglüht	1,502	
Verlust	0,004	= 0,26 Proc.

Die zur Analyse verwandte Menge: 1,499.

Kieselerde	1,454	= 97,01 Proc.
Thonerde, Eisenoxyd	0,019	= 1,27 -
Glühverlust	0,004	= 0,26 -
	1,477	= 98,54 Proc.

4) *Knollenstein vom Weinberge.*

Dunkel fleischroth und braunroth; ausserordentlich zähe und schwer zersprengbar; die Bruchstückchen sind eckig, mit scharfen und schneidenden Kanten; sehr porös, mit grössern und kleinern scharfeckigen Löchern in grosser Masse versehen, die noch ganz die Form der Krystalle des gewöhnlichen Feldspaths bewahrt haben, mit noch erkennbaren Flächen. An einigen Stellen bemerkt man auch noch etwas zersetzte Feldspathmasse; aber nirgends hier, wie überhaupt im Knollenstein, eine Spur von frischem unverwittertem Feldspath. Das specifische Gewicht dieser Steinart fand ich

bei 12° C. = 2,594.

Substanz, getrocknet	1,742	
— geglüht	1,733	
Verlust	0,009	= 0,51 Proc.

Zur Analyse verwandte Substanz = 1,733.

Kieselerde	1,705	= 98,01 Proc.
Thonerde, Eisenoxyd	0,019	= 1,04 -
Manganoxyd, Magnesia	0,017	= 0,97 -
Glühverlust	0,009	= 0,51 -
	1,750	= 100,53 Proc.

5) *Chausseestein* No. 1.

Der Stein, welcher zum Bewerfen der Magdeburger Chaussee dient, ist von folgender Beschaffenheit. Die Farbe des noch durch atmosphärischen Einfluss unveränderten Steines ist grau und graulich-schwarz. Die Masse ist sehr fest, dicht und scharfsplittrig, fast gleichförmig mit sehr kleinen glänzenden Quarzkörnchen durchsetzt; der Bruch ist uneben, oft jedoch fast muschlig. An der Luft bleicht das Gestein aus, wird weiss und verliert in hohem Grade seine Festigkeit. Das specifische Gewicht dieses Fossils wurde

bei 12° C. = 2,642

gefunden. Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

Substanz, getrocknet	2,061	
— geglüht	2,056	
Verlust	0,005	= 0,24 Proc.

Beim Glühen verschwindet die grauliche Farbe des Pulvers und nimmt einen Stich in's Röthliche an.

Die zur Analyse verwandte Menge: 2,056.

Kieselerde	2,036	= 99,02 Proc.
Thonerde / Eisenoxyd	0,024	= 1,16 -
Glühverlust	0,005	= 0,24 -
	2,065	= 100,42 Proc.

6) *Chausseestein* No. 2.

Die Farbe dieses Steines ist weiss mit einem etwas gelblichen Anflug, von einer geringen Menge Eisenoxyd herrührend. Die Masse hat keine grosse Festigkeit, sondern lässt sich mit Leichtigkeit zu einem feinen Pulver zerreiben. In der matt weissen Grundmasse sieht man eben so wie bei dem vorher beschriebenen Fossil eine grosse Menge kleiner glänzender Quarzkörnchen fest eingewachsen. Beim Anhauchen bemerkt man einen etwas thonigen Geruch. Diese Substanz ist offenbar aus dem vorigen festen und splittrigen Chausseesteine durch allmählige Verwitterung entstanden; es lassen sich mit Leichtigkeit alle Zwischenstufen und Uebergänge verfolgen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung·

Substanz, getrocknet	2,214	
— geglüht	2,210	
Verlust	0,004	= 0,18 Proc.

Zur Analyse verwandte Menge: 2,210.

Kieselerde	2,169	=	98,14 Proc.
Thonerde	0,036	=	1,63 -
Glühverlust	0,004	=	0,18 -
	2,209	=	99,95 Proc.

Diese beiden Chausseesteine stimmen sowohl in ihren äussern Charakteren wie in ihrer chemischen Zusammensetzung mit jenen Varietäten des Knollensteins überein, welche, frei von verwittertem Feldspath, eine feste, zähe Masse darbieten, mit splittrigem Bruch und mit Quarzkörnern durchwachsen. Die Chausseesteine sollen in der Nähe von Trotha gegraben oder gebrochen werden, an einem mir durch den Augenschein noch nicht bekannten Fundorte.

Wenn wir absehen von dem unter 5 beschriebenen Steine, so fanden wir bei den 4 zuerst beschriebenen Varietäten des Knollensteins bei 12° C. folgende specifische Gewichte:

No. 1 = 2,602
- 2 = 2,616
- 3 = 2,598
- 4 = 2,594.

Die kleinen Abweichungen, welche sich im specifischen Gewichte dieser Varietäten des Knollensteins zeigen, haben ihren Grund in dem verschiedenen Grade der Festigkeit und der Härte des Gesteines. Das Mittel aus diesen 4 Bestimmungen

= 2,603

kann als das eigentliche specifische Gewicht der festen unverwitterten Grundmasse des Knollensteins angesehen werden. Es stimmt sehr nahe mit dem für den ältern Porphyr gefundenen = 2,594 überein; die etwas geringere Zahl des letztern wird man natürlich finden, wenn man bedenkt, dass die Grundmasse des Porphyrs fast niemals in einem so festen und unverwitterten Zustande sich befindet, als diess bei dem Knollensteine in der Regel der Fall ist.

Wie aus der oben angeführten Beschreibung des Vorkommens des Knollensteins hervorgeht, bildet derselbe die Aus-

füllungsmasse von gangartigen Klüften und Spalten im ältern sowohl als, wie es scheint, auch im jüngern Porphyr. Diese Bildung des Knollensteins wird also höchst wahrscheinlich jüngeren Ursprunges sein als die beiden streng von einander geschiedenen rothen Porphyre der Umgegend von Halle. Ich betrachte die qualitativen Verhältnisse der Elementarbestandtheile wie auch der Gemengtheile bei den Porphyren wie bei dem Knollensteine als identisch, nur die quantitativen Verhältnisse der Gemengtheile, so wie ihre gegenseitige An- und Nebenordnung bieten einige Verschiedenheiten dar und geben einem jeden Gestein seinen eigenthümlichen Charakter. Der ältere und der jüngere Porphyr, wie der Knollenstein, alle sind Ausbrüche von einem und demselben vulcanischen Heerde, nur dass dieselben zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben. Die Hauptbestandtheile dieser 3 Gebirgsarten, die kieselige, gewöhnlich nur durch zufällige färbende Stoffe verunreinigte Grundmasse und der Feldspath, bleiben bei allen dieselben, nur ihre gegenseitige Menge scheint etwas verschieden zu sein. Ein Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Alkali muss in dem Maasse, wie der Alkaligehalt zunimmt, um so leichter schmelzbar, um so dünnflüssiger sein. Der *ältere Porphyr*, welcher die Grund- und Hauptformation des rothen Porphyrs von Halle ausmacht, ist verhältnissmässig an Alkali sehr reich. In der geschmolzenen, ursprünglich durch den grossen Alkaligehalt ziemlich dünnflüssigen vulcanischen Masse hat sich allerdings die Substanz des Feldspaths sehr schnell sammeln und unter günstigen Umständen zu grossen und vollkommenen Krystallen herausbilden können; auf der andern Seite aber ist durch dieses Herauskrystallisiren des Feldspaths die Grundmasse schnell sehr zähflüssig geworden, weil die Temperatur nicht mehr hoch genug geweseu ist, das Ganze im flüssigen Zustande zu erhalten; die Grundmasse hat also die Substanz des Feldspaths, welche sich noch nicht zu grösseren Krystallen hatte vereinigen können, umschlossen und das Ganze ist erstarrt zu einem Gemenge von deutlich herauskrystallisirtem Feldspathe und von der kieseligen Grundmasse, welche gleichsam als Mutterlauge noch einen Theil der Feldspathsubstanz mechanisch einschliesst, nicht aber chemisch in sich gebunden enthält. Es ist ganz natürlich und leicht einzusehen, dass in einem geschmolzenen Gemenge von Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Alkali, bei dem allmähligen

Erstarren, die ganze Menge des Alkali's, so lange nur noch Thonerde zugegen ist, sich mit dieser zu Feldspath oder zuweilen auch Glimmer verbinden muss, und wenn, wie es bei dem rothen Porphyr der Fall ist, Thonerde in hinlänglicher Quantität vorhanden ist, um die ganze Menge des Alkali's zu sättigen, so wird keine Spur des letztern in die eigentliche Grundmasse übergehen, sondern diese einzig und allein aus der in grossem Ueberschuss vorhandenen Kieselerde bestehen, welche verunreinigt ist durch eine geringe Menge von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd etc., welche nicht mehr die nöthigen Elemente gefunden haben, um bestimmte chemische und also krystallinische Verbindungen einzugehen. Bei der Verwitterung des Porphyrs, welche in chemischer Beziehung nur den Feldspath trifft, bewirkt besonders der dem Auge kaum sichtbare fein eingesprengte Feldspath eine völlige mechanische Zerstörung der Grundmasse, dieselbe zerfällt zu einem feinen Pulver und bleibt als solches mit dem Zersetzungsproduct des Feldspaths mechanisch gemengt, in welchem Zustande beide die gewöhnliche Porcellanerde bilden. Die gebräuchliche Benennung des Thonstein-Porphyrs ist also nur ein rein empirischer Name, hergenommen von dem gewöhnlichen Aussehen des rothen Porphyrs; mit diesem Namen darf man aber nicht die Idee einer wirklich thonigen Grundmasse verbinden, oder einer sogenannten feldsteinartigen, dem dichten Feldspath analog zusammengesetzten unkrystallinischen, aber alkalihaltigen Grundmasse. In einer flüssigen Steinmasse ist eben das Alkali das die Krystallbildung hauptsächlich bewirkende Princip, und so lange noch die nöthigen Elemente vorhanden sind, erzeugt es fortwährend neue krystallinische Verbindungen. Diess sieht man ebenfalls bei dem Granit, in welchem der Feldspath und der Glimmer zu schönen Krystallen sich herausgebildet haben, während die überschüssige Kieselerde die hier gewöhnlich weniger als beim Porphyr verunreinigte Grundmasse und das Bindemittel für die krystallinischen Bildungen ausmacht.

Der sogenannte *jüngere Porphyr* von Halle unterscheidet sich hauptsächlich von dem ältern durch einen grössern Gehalt an Eisenoxyd und besonders durch ein kleineres Korn; die Feldspathkrystalle sind nämlich durchgängig weit kleiner und unbestimmter in den äussern Umrissen wie bei dem ältern Porphyr. Die geschmolzene, nach der Menge des vorhandenen Feldspaths

zu urtheilen, wahrscheinlich ziemlich dünnflüssige Masse ist durch Spalten und Oeffnungen des schon fest gewordenen ältern Porphyrs emporgestiegen und hat sich in der Art von Lavaströmen über die Oberfläche desselben hingegossen. Hierdurch, dass die geschmolzene Masse der Atmosphäre eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbot, wurde die Masse bald abgekühlt und erstarrte schneller, als diess bei dem ältern Porphyr der Fall war; der Feldspath konnte also in der flüssigen Masse sich nicht zu so grossen und regelmässigen Krystallen ansammeln, sondern wurde in kleinen, unregelmässig gestalteten Partien von der schnell erstarrenden Grundmasse umschlossen.

Der *Knollenstein* endlich scheint noch jüngern Ursprungs zu sein, da er sowohl mit dem ältern wie mit dem jüngern Porphyr eng verbunden auftritt. Bei ihm ist das Verhältniss der Grundmasse zur Feldspathsubstanz bei weitem überwiegend. Die ursprünglich schmelzende Masse, welche gangartige Klüfte ausgefüllt hat, ist also in Folge des geringeren Alkaligehaltes in einem weit zähflüssigeren Zustande, aber auch eben deswegen mit einer höheren Temperatur versehen gewesen. Als Ausfüllungsmasse von Klüften in einem vielleicht noch nicht vollständig erkalteten Gesteine bietet sie der atmosphärischen Kälte nur eine kleine Oberfläche dar; sie hat sich also jedenfalls weit länger in einem flüssigen oder halbflüssigen Zustande erhalten können, als diess bei den eigentlichen Porphyren der Fall gewesen sein mag; die krystallisirende Substanz des Feldspaths hat dadurch Gelegenheit gefunden, sich fast vollständig in kleineren und grösseren Partien zu sammeln und wegen der Zähflüssigkeit der Grundmasse verschrobene und unregelmässig geformte Krystalle zu bilden. Durch späteren Einfluss, sei es nun durch Entwickelung von sauren Dämpfen oder durch die zersetzende Kraft der Atmosphäre, ist der Feldspath vollkommen verwittert und oft bis tief in's Innere des Gesteines vollkommen verschwunden, ohne eine andere Spur zu hinterlassen, als die scharf begrenzten Löcher und Gruben, welche er vormals im krystallinischen Zustande ausgefüllt hat. In dem folgenden Abschnitte werde ich den *niemals* im frischen Zustande sich vorfindenden, sondern immer vollkommen zersetzten Feldspath einer nähern chemischen Untersuchung unterwerfen.

IV. Der zersetzte Feldspath des Knollensteins.

Der Feldspath bildet bekanntlich im vollkommen verwitterten Zustande eine neue chemische Verbindung, den sogenannten Kaolin oder die Porcellanerde, welche immer mit einer mehr oder weniger grossen Menge Quarz oder unzersetzter Gebirgsart im mechanisch fein zertheilten Zustande vermischt ist. Erst seit man angefangen hat, die Analyse der verschiedenen Arten der Porcellanerde auf eine rationelle Weise auszuführen, um den eigentlichen Kaolin von den zufälligen Gemengtheilen gesondert erhalten und der chemischen Untersuchung unterwerfen zu können, ist man zu einiger Aufklärung über die chemische Constitution dieses Fossils gelangt. Wir verdanken diese ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über die Porcellanerde den Bemühungen des Prof. Forchhammer, der im Jahre 1835 eine Reihe von vortrefflichen Analysen über verschiedene Abarten des Geschlechtes der Kaoline mitgetheilt hat *). Forchhammer stellte als allgemeine Formel für die Zusammensetzung derselben auf:

$$\ddot{A}l_3 \dddot{S}i_4 + 6\ Aq.$$

In neuerer Zeit haben nun Brogniart und Malaguti **) eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand mitgetheilt und es durch eine grosse Menge von Analysen von den verschiedensten Fundorten wahrscheinlich gemacht, dass man die allgemeine Formel der Kaoline in die folgende einfachere umändern müsse:

$$\ddot{A}l\ \dddot{S}i + 1\tfrac{1}{2}\ Aq. \text{ oder } \ddot{A}l_2 \dddot{S}i_2 + 3\ Aq.,$$

in welcher also der Sauerstoff des Wassers zu dem der Thonerde und der Kieselerde in dem Verhältniss = 1:2:2 steht. Sie haben nämlich nachgewiesen, dass die meisten Abänderungen der Porcellanerde eine grössere oder geringere Menge von aus der Verbindung des Feldspaths chemisch ausgeschiedener Kieselerde eingemengt enthalten, und dass sich diese durch eine sehr verdünnte Kalilösung auflösen und auf diese Weise von der eigentlichen chemischen Verbindung des Kaolins abscheiden lasse. Hiernach würde also der frische Feldspath durch die Wirkung atmosphärischer Einflüsse folgende Veränderung erleiden. Der Feldspath

---

*) Pogg. Ann. Bd. XXXV. S. 331—356. 1835.

**) Dies. Journ. Bd. XVII. S. 118 und Bd. XXXI. S. 129—160.

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}\\ \dot{N}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \dddot{\ddot{A}}l\,\dddot{S}i_3$$

zersetzt sich zunächst in Kaolin $= \ddot{\ddot{A}}l\,\dddot{S}i$ und in eine kieselsaure Alkaliverbindung

$$= \left.\begin{matrix}\dot{K}\\ \dot{N}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i_3;$$

3 Atome dieser letztern

$$= \left.\begin{matrix}\dot{K}_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i_9$$

zersetzen sich wiederum, um in die in Wasser auflösliche Verbindung

$$\left.\begin{matrix}\dot{K}_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\}Si_8$$

überzugehen, während 1 Atom Kieselerde $= \dddot{S}i$ chemisch ausgeschieden und mit dem Kaolin mechanisch gemengt zurückbleibt. Diese Kieselerde nun lässt sich durch die Behandlung mit verdünnter Kalilauge auflösen, ohne dass zugleich die Substanz des Kaolins oder des eingemengten Quarzes und der Gebirgsart angegriffen wird. Bei einer Menge von Porcellanerden ist von den genannten Chemikern die Richtigkeit dieser Annahme nachgewiesen worden; mehrere jedoch bieten bedeutende Abweichungen dar, über deren Grund und Ursprung wir nicht weiter aufgeklärt sind. Zur Prüfung dieser von Brogniart und Malaguti aufgestellten Ansicht, so wie ihrer Analysen, möchte sich wohl selten eine bessere Gelegenheit darbieten, als eben hier bei der Untersuchung des in der Umgegend von Halle vorkommenden Knollensteins. Der Feldspath in demselben befindet sich in einem durchgängig verwitterten Zustande, er lässt sich gewöhnlich mit Leichtigkeit in grössern oder kleinern zusammenhängenden Partien aus dem Muttergesteine herausnehmen, oder er findet sich schon aus demselben herausgefallen an dem Fusse kleiner Felsenpartien vor. Die Grundmasse des Knollensteins selbst besteht, wie die obigen Analysen beweisen, aus fast chemisch reiner Kieselerde, so dass sie selbst bei der Einmengung desselben in die Masse des Feldspaths, was in der Regel in geringem Maasse der Fall ist, auf die Analyse keinen Einfluss haben kann, weil diese Quarzmasse durch die Behandlung mit kochender Schwefelsäure in keiner Art eine Veränderung erleidet. Die in der Folge

mitgetheilten chemischen Untersuchungen beziehen sich ausschliesslich auf den in dem Knollensteine des sogenannten Weinberges (unmittelbar am Fusse des Galgberges) vorkommenden zersetzten Feldspath; er findet sich hier nämlich in einem besonders reinen, zur Analyse geeigneten Zustande und ist mit geringer Mühe zu erhalten.

Was die Methode der Analyse betrifft, so ist sie fast ganz dieselbe, wie sie oben bei Gelegenheit der Analyse des Chromockers ausführlich mitgetheilt worden ist; nur habe ich hier gewöhnlich, zumal wenn die Menge der eingemengten fremdartigen Gemengtheile nur sehr gering war, nach dem Filtriren und vollständigen Auswaschen der Kieselerde und des unlöslichen Rückstandes, die ganze Masse vom Filter abgenommen, scharf bei c. 150° getrocknet, dieselbe nach dem Trocknen in 2 Hälften gesondert, die eine gewogen, bis zum vollständigen Glühen erhitzt und den Gewichtsverlust, der immer nur sehr gering war, bestimmt; die andere Hälfte dagegen wurde mit kohlensaurem Natron ausgekocht, der feste Rückstand gewogen und beides auf die ganze Menge berechnet; das Filter wurde endlich für sich verbrannt und zu der gefundenen Menge von resp. Kieselerde und Rückstand hinzugerechnet. Zur Fällung der Thonerde wurde die mit Ammoniak beinahe neutralisirte und bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und gekocht. Die abfiltrirte, ausgewaschene und geglühte Thonerde enthielt selbst, wenn auch kaustisches Ammoniak statt des kohlensauren war angewandt worden, immer nur sehr unbedeutende Spuren von Schwefelsäure.

Das specifische Gewicht wurde nach der Abich'schen Methode in einer Flasche mit dem feingeriebenen Pulver gefunden

bei 21° C. = 2,592.

Bei Anwendung von kleinen zusammenhängenden Stückchen wurde dasselbe gefunden

= 2,601.

1) Vollkommen zersetzter Feldspath, welcher zum Theil noch die ursprüngliche Form beibehalten hatte, zum Theil auch in dünnen Platten und Blättern sich abgesondert hatte; der Bruch war erdig, etwas blättrig; das Fossil sonderte sich nämlich nach einer bestimmten Richtung, wie es schien nach der Richtung der

Flächen *M* des ursprünglichen Feldspathkrystalls, leicht in mehr oder weniger dünnen Blättern ab. Der Strich mit dem Nagel oder dem Messer war fettglänzend; die Substanz liess sich, ganz analog dem Speckstein, nach allen Richtungen mit dem Messer zu allerlei Figuren schneiden. Von Farbe war sie fast schneeweiss, nur hie und da bemerkte man kleine Quarzkörnchen und Knollensteinstückchen eingewachsen. Aus der Analyse ergab sich die folgende Zusammensetzung:

Substanz, bei 80° getrocknet	2,468	
— geglüht	2,169	
Verlust	0,299	= 12,17 Proc.

Zur Analyse verwandte Substanz	2,460
hierin gefunden quarziger Rückstand	0,229
	2,231.

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,982	44,01	22,86
Thonerde	0,915	41,01	19,15
kohlensaurer Kalk	0,006	0,27	
Kali, Natron	0,035	1,57	
Wasser	0,299	13,40	11,90
	2,237	100,26.	

2) Dieser zersetzte Feldspath von demselben Fundorte wie der vorige war etwas gelblich gefärbt, nicht so compact, mehr weich erdig als fettig anzufühlen; im Bruche erdig.

	a.		*b.*	
Lufttrockne Substanz	2,325		0,988	
bei 100 — 120° getrocknet	2,275		0,969	
Verlust	0,050	= 2,15 Proc.	0,019	= 2,00 Proc.
geglüht	2,070		0,881	
Verlust	0,205	= 9,01 -	0,088	= 9,08 -
		11,16 Proc.		11,08 Proc.

Diese Substanz, welche als frei von hygroskopischem Wasser betrachtet werden konnte, verlor also bei 100—120° C. 2 Proc. oder ungefähr $\frac{1}{6}$ ihres ganzen Wassergehaltes; die Resultate der Analyse mussten daher auf die Substanz im lufttrocknen Zustande berechnet werden, um sie mit denen der übrigen in Uebereinstimmung zu bringen.

Lufttrockne Substanz	2,322
in diesen quarziger Rückstand gefunden	0,141
	2,181.

Die quantitative Analyse lieferte die folgenden Resultate:

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,956	43,83	22,77
Thonerde	0,915	41,95	19,59
kohlensaurer Kalk	0,011	0,50	
Kali, Natron	0,027	1,24	
Wasser	0,255	11,70	10,39
	2,164	99,22.	

3) Die dritte der Analyse unterworfene Substanz fand sich in den Spalten und Vertiefungen des Knollensteins schichtenweise abgesetzt, war also durch die atmosphärischen Wässer zusammengespült worden; sie löste sich in dünnen Blättern leicht aus einander und war mit grössern oder kleinen runden Quarzkörnern und Knollensteinstückchen vermengt; im Uebrigen wie der unter No. 1 beschriebene zersetzte Feldspath, etwas zähe und leicht zu schneiden, fast ganz weiss von Farbe, im Bruch ein wenig blättrig und im Striche glänzend.

Lufttrockne Substanz	3,374
bei 110—115° getrocknet	3,347
geglüht	2,960
Verlust	0,387 = 11,51 Proc.

Bei 100° getrocknete Substanz	2,207
hiervon quarziger Rückstand	0,313
	1,894.

Diese wurden folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,814	43,15	22,40
Thonerde	0,830	43,99	20,55
kohlensaurer Kalk	0,012	0,63	
Kali	0,013	0,68	
Wasser	0,237	12,51	11,12
	1,906	100,96.	

4) Dieser zersetzte Feldspath wurde aus dem Gesteine heraus gesammelt; er war etwas grünlich gefärbt, ein wenig härter als die im Vorhergehenden beschriebenen Varietäten; im Bruche uneben und erdig. Strich glänzend. Zuweilen war noch die ursprüngliche Krystallform des Feldspaths deutlich zu erkennen.

	a.	*b.*
Lufttrockne Substanz	2,306	
bei 100 — 110° getrocknet	2,266	2,636
geglüht	2,036	2,362
Verlust	0,230 = 10,15 Proc.	0,274 = 10,02 Proc.

Bei 100° getrocknete Substanz	3,256
hierin quarziger Rückstand	0,243
	3,013.

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	1,306	43,34	22,51
Thonerde	1,284	42,60	19,89
kohlensaurer Kalk	0,014	0,46	
Kali, Natron	0,034	1,13	
Wasser	0,329	10,92	9,71
	2,967.		

5) Dieser zersetzte Feldspath war schneeweiss, sonst in Härte, Festigkeit, Bruch u. s. w. den vorhergehenden Varietäten gleich, nur reiner und fast ganz frei von fremdartigen Gemengtheilen.

Lufttrockne Substanz	3,427	
bei 100° getrocknet	3,377	
geglüht	3,017	
	0,360	= 10,66 Proc.

Substanz, bei 100° getrocknet	3,420
hierin quarziger Rückstand	0,102
	3,318.

			Sauerstoff.
Kieselerde	1,385	41,74	21,68
Thonerde	1,472	44,36	20,72
kohlensaurer Kalk	0,024	0,72	
Wasser	0,360	10,85	9,65
Kali	Spur	—	
	3,241	97,67.	

6) Zur Bestätigung der hinlänglichen Genauigkeit der von mir zur Untersuchung der genannten Substanzen angewandten Methode habe ich eine Quantität eines zersetzten Feldspaths von möglichst reiner Beschaffenheit mit kohlensaurem Natron vollständig aufgeschlossen und dann auf die gewöhnliche Weise die Menge der Kieselerde und der Thonerde bestimmt. Ich erhielt die folgenden Resultate:

Geglühte Substanz = 2,229.

		In 100 Th.
Kieselerde	1,170	52,49
Thonerde	1,040	46,65
	2,210	99,14.

7) Ein anderer zersetzter Feldspath, der, wie der vorige, noch deutlich die Form des Kalifeldspaths beibehalten hatte, schneeweiss und nur sehr unbedeutend mit Quarz verunreinigt war, wurde ebenfalls durch Zusammenschmelzen mit trocknem kohlensauren Natron aufgeschlossen und analysirt.

Bei 100° getrocknet	2,328	
geglüht	2,043	
Verlust	0,285	= 12,24 Proc.

Zur Analyse verwandte geglühte Substanz = 2,024.

Kieselerde	1,046	51,68
Thonerde	0,962	47,53
		99,21.

Man sieht also, dass die Resultate dieser Analysen mit denen der oben angeführten recht gut übereinstimmen, wenn man den hier offenbar nur in unbedeutender Menge eingemengten Quarz in Abzug bringt.

8) Eine erdige, trocken anzufühlende, leicht zerreibliche und gelblich gefärbte Masse, welche sich an verschiedenen Orten am Weinberge im Knollenstein vorfindet, wurde mit Schwefelsäure behandelt und nach der früher beschriebenen Methode analysirt.

Lufttrockene Substanz	3,143
bei 100° getrocknet	3,118
geglüht	2,872
Verlust	0,246 = 7,89 Proc.

Bei 100° getrocknete Substanz	3,118
hierin quarziger Rückstand	0,869
	2,249.

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,962	42,78	22,22
Thonerde	0,968	43,04	20,10
Kalk, Kali	0,033	1,02	
Wasser	0,236	10,50	9,33
	2,199	97,34.	

9) Eine der vorigen im Aeussern ganz ähnliche Substanz wurde ebenfalls der chemischen Analyse unterworfen und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	a.	*b.*
Lufttrockne Substanz	1,811	
bei 100 Grad getrocknet	1,792	2,877
geglüht	1,661	2,672
Verlust	0,131 = 7,20 Proc.	0,205 = 7,12 Proc.

Bei 100° getrocknete Substanz	2,862
hierin quarziger Rückstand	1,085
	1,777.

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	0,797	44,85	23,30
Thonerde	0,754	42,43	19,81
Kalk, Kali	0,028	1,57	
Wasser	0,205	11,53	10,24
	1,784	100,38.	

Abgesehen von den beiden Analysen, bei welchen die Substanz mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wurde und die nur als Controle für die Genauigkeit der angewandten Methode dienen sollten, verhielt sich also in den übrigen 7 Analysen der Sauerstoff des Wassers zu dem der Thonerde wie

1 : 1,7 : 1,9 : 1,9 : 2,0 : 2,1 : 2,1 : 1,9;

im Mittel also = 1 : 1,94 oder fast genau wie 1 : 2. Dagegen giebt das Verhältniss des Sauerstoffes der Kieselerde zu dem der Thonerde, ausser bei der Analyse 5, bei welcher derselbe in beiden Bestandtheilen fast gleich ist, durchgängig die Sauerstoffmenge der Kieselerde etwas höher an als die der Thonerde, so dass in den analysirten Substanzen fast immer ungefähr 4 Proc. Kieselerde mehr gefunden wurden, als die einfachste, mit den Resultaten der Analysen am nächsten übereinstimmende Formel erfordert. Ausserdem war die Substanz immer mit einer mehr oder weniger unbedeutenden Menge Kalk und Alkali verunreinigt. Die Vermuthung also, dass, wie Brogniart und Malaguti bei so vielen Arten von Porcellanerde gefunden haben, auch bei diesem zersetzten Feldspathe eine gewisse Quantität von chemisch ausgeschiedener, aber mechanisch beigemengter Kieselerde die Ursache des zu hoch gefundenen Kieselerdegehaltes sei, lag sehr nahe und es wurde deswegen folgender Versuch angestellt.

Die unter No. 6 analysirte Substanz des zersetzten Feldspaths aus dem Knollensteine, bei welcher der Wassergehalt nach dem Trocknen bei 100° = 12,24 Proc. gefunden wurde, wurde mit einer reinen und kohlensäurefreien Kalilauge, die etwas stärker war, als Brogniart und Malaguti vorschreiben, über-

gossen und mit derselben bis zum Kochen erhitzt, darauf abfiltrirt, vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Bei 100° getrocknete Substanz	2,706	
nach der Behandlung mit der Kalilauge geglüht	2,341	
Verlust	0,365 =	13,48 Proc.
Hiervon beträgt das Wasser		12,24 -
also von der Kalilauge aufgelöst		1,24 Proc.

Die Kalilauge wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und der Gehalt an Kieselerde und Thonerde auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Es wurde auf diese Art gefunden:

Kieselerde	0,017 =	0,63 Proc.
Thonerde	0,015 =	0,55 -
	0,032 =	1,18 Proc.

Hieraus geht also deutlich hervor, dass die überschüssige Kieselerde nicht in dem Zustande zugegen ist, um von der verdünnten Kalilauge aufgelöst und von der eigentlichen Substanz abgesondert werden zu können. Sie muss also an Alkali und vielleicht einen Theil der Thonerde auf eine solche Art gebunden sein, dass sie weder vom Wasser, noch von einer verdünnten Kalilauge, wohl aber von heisser concentrirter Schwefelsäure angegriffen wird. Die Formel also für den zersetzten Feldspath, welche aus den mitgetheilten Analysen, besonders aus der Analyse 5 mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, ist

$$\dddot{Si}\,\dddot{Al} + 1\tfrac{1}{2}\,Aq \text{ oder } \dddot{Si}_2\,\dddot{Al}_2 + 3\,Aq;$$
$$\text{oder } \dddot{Si}_4\,\dddot{Al}_4 + 6\,Aq;$$

übereinstimmend mit derjenigen, welche sich aus den Untersuchungen von Brogniart und Malaguti ergiebt. Die unter No. 2 mitgetheilte und analysirte Substanz ist nur im lufttrocknen Zustande analog dieser Formel zusammengesetzt; dagegen entspricht der bei 100—120° getrockneten Substanz, bei welcher Temperatur alle übrigen Substanzen getrocknet und berechnet worden sind, die folgende Formel:

$$\dddot{Si}_4\,\dddot{Al}_4 + 5\,Aq.$$

Zum Schluss dieser Abhandlung theile ich noch eine Untersuchung mit, welche in der Absicht angestellt wurde, um die allgemeine Gültigkeit der von Brogniart und Malaguti aufgestellten definitiven Formel auch für andere Arten der Porcellanerde zu prüfen. Hierzu wählte ich

die Porcellanerde von Schneeberg (Aue),

weil diese, wie schon aus der Analyse von Forchhammer hervorgeht, besonders frei ist von fremdartigen quarzigen Gemengtheilen. Das Material hatte Herr Professor Marchand die Gefälligkeit, mir aus seiner Mineraliensammlung zu überlassen. Es war nur locker zusammenhängend, stark abfärbend, fein und trocken anzufühlen, völlig weiss von Farbe; es war bereits durch Schlämmen und Reinigen zur Porcellanmasse vorbereitet worden. Die Untersuchung, welche ebenfalls, wie die des zersetzten Feldspaths aus dem Knollenstein, nach der von Forchhammer vorgeschlagenen Methode ausgeführt wurde, lieferte die folgenden Resultate:

1) Substanz, lufttrocken	3,875	
bei 100—110° getrocknet	3,849	
geglüht	3,367	
Verlust	0,482	= 12,53 Proc.
2) Substanz, lufttrocken	2,788	
bei 110° getrocknet	2,761	
geglüht	2,414	
Verlust	0,347	= 12,57 Proc.

Bei 110° getrocknete Substanz	2,337
quarziger Rückstand	0,172
	2,165.

		In 100 Th.	Sauerstoff.
Kieselerde	1,050	48,49	25,18 = 4 × 629
Thonerde	0,820	37,88	17,69 = 3 × 589
kohlensaurer Kalk	0,004	0,18	
Kali	Spur	—	
Wasser	0,294	13,58	11,07 = 2 × 554
	2,168	100,13.	

Die Resultate dieser Analyse stimmen im Ganzen überein mit der Formel:

$$\ddot{Si}_4 \ddot{Al}_3 + 6\,Aq.$$

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und, wie oben angegeben, untersucht.

Getrocknete Substanz	4,081	
mit Kalilauge behandelt und geglüht	3,461	
Verlust	0,620 =	15,02 Proc.
hiervon Wasser		12,57 -
		2,45 Proc.

Von der Kalilauge waren aufgelöst worden:

Kieselerde	0,048 =	1,16 Proc.
Thonerde	0,044 =	1,06 -
		2,22 Proc.

Diese geglühte Substanz wurde nochmals mit einer etwas concentrirteren Kalilauge bis zum Kochen erhitzt; jetzt wurden von der Kalilauge 0,854 Grm. aufgenommen, und zwar Kieselerde und Thonerde in dem folgenden Verhältnisse:

Kieselerde	0,459 =	53,75 Proc.
Thonerde	0,405 =	47,42 -
	0,864 =	101,17 Proc.

Hieraus ergiebt sich also, dass die untersuchte Porcellanerde keine chemisch ausgeschiedene Kieselerde mechanisch beigemengt enthält, wenigstens, dass dieselbe von Kalilauge nicht für sich allein aufgelöst wird *). Auf welche Weise die beobachte-

*) Die Porcellanerde von Schneeberg wurde vor 4 Jahren von Herrn Hochstetter in meinem Laboratorium untersucht; er fand folgende Zusammensetzung in der geschlämmten Substanz:

0,622 Grm. gaben:

			O.	
Kieselsäure	0,309	49,67	25,80	4,5
Thonerde	0,227	36,48	17,03 }	3
Eisenoxyd	0,008	1,28	0,37 }	
Wasser	0,081	13,02	11,57	2
Kali	Spur	—		
	0,625	100,45.		

Diese Zusammensetzung stimmt mit der von Hrn. Wolff gefundenen vollständig, weicht jedoch von der von Hrn. Forchhammer angegebenen

ten Differenzen ihre Erklärung finden und mit einander in Einklang gebracht werden können, wird noch künftigen Untersuchungen überlassen bleiben müssen. Auch mehrere der von Brogniart und Malaguti untersuchten Arten der Porcellanerde zeigen Abweichungen von der allgemeinen Formel für die Zusammensetzung dieses Fossils.

XX.

Chemisch-mineralogische Notizen.

Von

Dr. **Emil Wolff.**

1) *Grobkörniger Granit.*

Dieser prachtvoll grobkörnige Granit ist in der Nähe der Stadt *Flensburg* (in Schleswig-Holstein) als ein Geschiebeblock von mehreren Cubikfuss Inhalt gefunden worden; er wurde daselbst von meinem Freunde, dem Dr. Hermannsen entdeckt, welcher die Gefälligkeit hatte, mir einige schöne Stücke zur che-

---

ab; sie stimmt jedoch mit der Zusammensetzung des Kaolins von St. Yrieux, wie sie Forchhammer fand, überein. Dieser besteht nach ihm aus:

$$\begin{array}{lcr} \dddot{Si} & = & 48{,}68 \\ \dddot{Al} & = & 36{,}92 \\ \dot{Mn} + \dot{Mg} & = & 0{,}52 \\ \dot{Na} & = & 0{,}58 \\ Aq & = & 13{,}13 \\ \hline & & 99{,}83. \end{array}$$

Hiermit und mit der obigen Zusammensetzung stimmt die Formel überein:

$$3\,\dddot{Si}\;2\,\dddot{Al} + 4\,Aq.$$

Diese würde geben:

$$\begin{array}{lcr} 3\,\dddot{Si} & = & 49{,}98 \\ 2\,\dddot{Al} & = & 37{,}05 \\ 4\,Aq & = & 12{,}97 \\ \hline & & 100{,}00. \end{array}$$

Md.

mischen Untersuchung zu überlassen. Der Feldspath ist in diesem Granit in hohem Grade vorwaltend, die schön ausgebildeten Krystalle (mit den gewöhnlich vorkommenden Feldspathflächen *T*, *M*, *P*, *x*, *y*, *n* und *o*) erreichen nicht selten die Grösse von 1 bis 1½ Zoll; der blättrige Bruch ist stets sehr vollkommen und deutlich. Besonders merkwürdig und interessant ist dieser Granit durch das Vorkommen von zwei verschiedenen Arten Feldspath, welche nach physikalischen wie chemischen Merkmalen streng von einander geschieden sind, nämlich des Kali- und eines Natronfeldspaths.

Beide Arten des Feldspaths sind fast in gleicher Menge vorhanden, die Krystalle sind in gleicher Vollkommenheit nach allen Seiten hin ausgebildet und lassen sich mit einiger Vorsicht vollkommen erhalten aus dem Gesteine herausschlagen. Der *Orthoklas* (Kalifeldspath) hat die gewöhnliche röthlich-graue Farbe des nordischen Feldspaths, auf dem Hauptbruche perlmutterartigen Glanz und ein specifisches Gewicht

bei 20° C. = 2,578.

Der *Natronfeldspath* dagegen ist von gelblich-weisser Farbe, an der Oberfläche mit einem geringen, durch Eisen etwas bräunlich-gelb gefärbten Anfluge; der Hauptbruch ist, besonders bei den grossen Krystallen, perlmutterglänzend, bei den kleinern zeigt sich deutlich die charakteristische Streifung des Natronfeldspaths auf der Bruchfläche. Herr Dr. Hermannsen sprach schon nach einer vorläufigen Messung der Winkel dieses Natronfeldspaths die Vermuthung aus, dass derselbe wohl kein Albit, sondern ein *Oligoklas* sein möchte. Schon das specifische Gewicht, welches ich

bei 20° C. = 2,651

fand, schien diese Vermuthung zu bestätigen; aber erst die chemische Analyse stellte mit Gewissheit diesen Feldspath in die Reihe der Oligoklase. Die Analyse nämlich gab mir folgende Resultate:

	I.		II.		III.	
Substanz:	2,338.		2,574.		2,243.	
	(Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.)				(Mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen.)	
		In 100 Th.		In 100 Th.		In 100 Th
Kieselerde	1,501	64,20	1,656	64,34	1,443	64,33
Thonerde	0,533	22,67	0,563	21,87	0,512	22,83
Kalkerde	0,094	4,02	0,107	4,18	—	4,18
Natron	—	—	—	—	0,202	9,01
						100,35.

Der zum Aufschliesen des Minerals verwandte kohlensaure Baryt war ein wenig kalkhaltig; die Kalkerde konnte deswegen bei dieser Analyse nicht direct bestimmt werden. Als mittleres Resultat ergiebt sich nun aus diesen Analysen:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	64,30	33,40	$= 9 \times 371$
Thonerde	22,34	10,43	$= 3 \times 348$
Kalkerde	4,12	1,16	$\}$ 3,47 $= 1 \times 347$
Natron	9,01	2,31	
	99,77.		

Einen geringen Ueberschuss an Kieselerde abgerechnet, stimmt diese Zusammensetzung vollkommen mit der Formel des Oligoklas:

$$\left.\begin{matrix}\dot{N}a\\ \dot{C}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \dddot{A}l\,\dddot{S}i_2$$

überein. Der Gehalt an Kalkerde ist bei diesem Oligoklas etwas grösser, als er bei andern Varietäten dieser Mineralspecies gefunden worden ist.

Auch von dem Orthoklas, obgleich er schon nach seinen äusseren Kennzeichen sich deutlich als solchen zu erkennen gab, stellte ich eine Analyse an, bei welcher das Mineral mittelst kohlensauren Natrons aufgeschlossen wurde.

	Substanz: 2,4065.	
Kieselerde	1,545	64,54
Thonerde	0,413	17,14.

Diese Verhältnisse stimmen mit der Zusammensetzung des gewöhnlichen Kalifeldspaths sehr gut überein.

Der Glimmer des oben beschriebenen Granits war vollkommen schwarz von Farbe, zuweilen zu recht schönen mehr oder weniger tafelartigen Krystallen ausgebildet, übrigens nur in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden, eben so wie der graulich-weisse, etwas feinkörnige Quarz, der nur in dünnen Schichten zwischen den Feldspathkrystallen als Bindemittel auftritt.

2) *Augit (Hedenbergit) von Arendal.*

Dieser Augit findet sich bei Arendal in blättrigem Kalkstein, welcher dem Kalkspath an Blättrigkeit und Reinheit nahe steht. Der Augit selbst ist pechschwarz, auf dem fast muschligen Bruche stark fettglänzend und hat ein specifisches Gewicht

bei 25° C. = 3,467.

Das mir ebenfalls von dem Dr. Hermannsen aus seiner Sammlung überlassene Mineral fand ich bei der Analyse folgendermaassen zusammengesetzt:

Substanz: 2,082.

		In 100 Th.	Sauerstoff.	At.
Kieselerde	0,995	47,78	24,82	= 4
Eisenoxydul	0,562	27,01	6,14	= 1
Kalkerde	0,478	22,95	6,45	= 1
		97,74.		

Diese Zusammensetzung ist wegen ihrer Einfachheit interessant; es ist keine Spur weder von Thonerde noch von Magnesia vorhanden, dagegen Eisenoxydul und Kalkerde fast genau in gleichen Atomverhältnissen. Die Zusammensetzung entspricht also der einfachen Augit-Formel:

$$\dot{C}a_3 \dddot{S}i_2 + \dot{F}e_3 \dddot{S}i_2.$$

Von frühern Analysen des Augits stimmt die des Hedenbergits von Tunaberg in Södermanland, von H. Rose, so wie die des Augits von den azorischen Inseln, ausgeführt von C. Hochstetter, am meisten mit der oben mitgetheilten überein.

3) *Ueber den Glühverlust des Quarzes und des Feldspaths.*

a) *Rosenquarz.*

Lufttrockne Substanz	31,897 Grm.
bei 120° getrocknet	31,897 -
nach schwachem Glühen	31,897 -
nach heftigem Glühen	31,897 -

Bei schwachem Glühen blieb die Farbe unverändert, man hörte jedoch von Zeit zu Zeit ein lebhaftes Knistern im Platintiegel; nach heftigem Glühen war das Mineral milchweiss von Farbe.

Das spec. Gewicht des Rosenquarzes fand ich bei 15° C.

vor dem Glühen = 2,6569
nach dem Glühen = 2,6578.

b) *Rauchtopas.*

Bei 100° getrocknete Substanz	20,881 Grm.
stark erhitzt, jedoch nicht bis zum Glühen	20,879 -
nach heftigem Glühen	20,879 -

Schon bei mässiger Erwärmung verschwindet die rauchgraue Farbe vollständig unter lebhaftem Knistern. Der Glühverlust von 0,002 Grm. beträgt, nach Procenten berechnet:

0,0096 Proc.

Das spec. Gewicht des Rauchtopases fand ich bei 15° C.

vor dem Glühen = 2,6563
nach dem Glühen = 2,6574.

c) *Grüner phosphorescirender Flussspath vom Ural.*

Bei 120° getrocknete Substanz	14,410 Grm.
erhitzt bis zum Verschwinden der Phosphorescenz	14,408 -
nach gelindem Glühen bis zum Verschwinden der grünen Farbe	14,408 -
nach heftigem Glühen	14,404 -

Im Ganzen betrug also der Glühverlust dieses Flussspaths 0,006 Grm. = 0,0416 Proc.

XXI.

Beiträge zur Oryktographie von Syra.

Vom

Hofrath **Hausmann**.

(Götting. gel. Anzeigen. 20. Stück. 1845.)

Die Mineralkörper, welche den Gegenstand dieser Beiträge ausmachen, verdankt der Verf. seiner Schwester, Caroline Brandis in Bonn, die bei einem Besuche jener Insel im August 1838 *) seine Sammlung bedachte und dabei so glücklich war, ein noch unbekanntes Fossil zu finden.

Die felsige Insel Syra, ziemlich in der Mitte der Cycladen gelegen, besteht nach dem Bericht der *Expédition scientifique de Morée* und den Angaben Fiedler's hauptsächlich aus Glimmer- und Talkschiefer nebst körnigem Kalk. Weisser Marmor bildet Einlagerungen im Glimmerschiefer und grauer körniger Kalk die Gipfel der Berge, zumal im nördlichen, höheren Theil der Insel, indem er, jenen Nachrichten zufolge, die krystallinischen Schiefer deckt. Diese enthalten nicht nur in ihrem Gemenge ausser den wesentlichen Theilen verschiedene fremde Fossilien, sondern sie schliessen auch häufige untergeordnete Lager von verschiedenartiger und zum Theil ausgezeichneter Zusammensetzung, zumal in der Nähe des Kalkes ein, so dass Syra in einem verhältnissmässig kleinen Raume eine grössere Mannigfaltigkeit einfacher Mineralkörper und mit einander wechselnder Gesteine zu besitzen scheint, als irgend ein anderer Punct in den bis jetzt genauer untersuchten Theilen von Griechenland. Der Mineralreichthum jener Insel wird noch vermehrt durch Lagerstätten verschiedener Eisenminern, indem namentlich Eisenspath, Eisenglanz, Roth- und Brauneisenstein sich finden.

Zu den Fossilien, welche auf Syra in den krystallinischen Schiefern vorkommen, gehören *Granat*, *Hornblende*, *Strahlstein*, *Chlorit*, *Thallit*, *Disthen*, *Staurolith*, *Rutil*, *Schwefelkies*. Der *Staurolith* war unter den jener Insel eigenen Mineralkörpern bisher nicht bemerkt worden. Er kommt dort in einem Glimmerschiefer vor, gegen dessen silberweissen Glimmer seine schwärz-

*) Mittheilungen über Griechenland von Chr. Aug. Brandis. I. S. 324.

lich-braunen, geschoben-vierseitigen Prismen sehr abstechen. Die Hornblende bildet theils für sich, theils in Verbindung mit Strahlstein, Chlorit, Granat, Thallit, ganze Lagermassen und setzt mit diesen Begleitern ausgezeichnete Gesteine von krystallinisch-körnigem Gefüge zusammen. Diese werden indessen an Schönheit noch übertroffen durch ein krystallinisch-körniges Gemenge, in welchem die unter dem Namen *Smaragdit* bekannte Verwachsung eines Amphibol- und Pyroxenfossils von hochgrüner Farbe mit einem weissen, schuppig-körnigen, feldspathartigen Fossil verbunden ist, wozu sich ausserdem Glimmer von einer lebhaft grünen, einen Chromoxydgehalt andeutenden, zum Theil auch von silberweisser Farbe gesellt.

Eine von diesen Gesteinen verschiedene Gruppe wird durch eine Verbindung von hyacinthrothem Granat, grünem Strahlstein, schwärzlich-grüner Hornblende, Chlorit, Glimmer von grüner oder silberweisser, in das Messinggelbe sich ziehender Farbe und einem Fossil gebildet, welches sich durch seine äusseren Kennzeichen als ein noch unbekanntes verrieth, und zu dessen Bezeichnung der auf die hellblaue Farbe, mit der es bei durchfallendem Lichte erscheint, sich beziehende Name „*Glaukophan*" gewählt worden. Dieser Mineralkörper hat einige Aehnlichkeit mit der unter dem Namen *Indicolith* bekannten Abänderung des Turmalins; sein blättriges Gefüge ertheilt ihm doch aber mehr den Charakter eines hornblendartigen Fossils. Der Glaukophan kommt krystallisirt vor; indessen gestatteten die der Untersuchung sich darbietenden Krystalle leider keine genaue Bestimmung der Form und des Krystallisationensystems. Sie stellen sich als lange und verhältnissmässig dünne, an den Enden nicht ausgebildete, dem Anscheine nach geschoben-vierseitige und irregulär-sechsseitige Prismen dar, deren Flächen in die Länge zart gereift sind. Nach dieser Form, zusammengehalten mit der Art des blättrigen Gefüges, könnte das System entweder ein orthorhombisches oder ein klinorhombisches sein. In dem vorhin angegebenen Gemenge zeigt sich der Glaukophan hauptsächlich krystallinisch-derb, und zwar entweder theils gleich-, theils durch einander laufend strahlig und dabei stänglich abgesondert, oder körnig, vom Kleinkörnigen bis beinahe zum Verschwinden des Korns. Bei der stänglichen Abänderung, so wie an den Krystallen, sind zwei, der Hauptaxe der Prismen gleichlaufende Blätterdurchgänge von

gleicher Deutlichkeit wahrnehmbar, deren Durchgangswinkel sich aber nicht bestimmen liess. Es zeigen sich ausserdem Quersprünge von keiner entschiedenen Regelmässigkeit. Der Bruch ist kleinmuschelig. Das Mineral ist auf den Spaltungsflächen glänzend, von einem zwischen Glas- und perlmutterartigem das Mittel haltenden Glanze; übrigens von Glasglanz; auf dem Bruche nur wenig glänzend oder schimmernd. Es ändert vom Durchscheinenden bis beinahe in das Undurchsichtige ab. Die Farbe verläuft von einem mit Grau vermischten Indigblau einerseits in das Blaulichschwarze, andererseits in das Lavendelblaue. Bei durchfallendem Lichte ist das Fossil blass indigblau. Das Pulver blaulichgrau. Das specifische Gewicht wurde bei einem Stück = 3,103, bei einem zweiten = 3,109, bei einem dritten = 3,113, mithin im Mittel = 3,108 gefunden. Die Härte ist zwischen der des Apatits und Feldspaths, also = 5,5. Der Körper ist spröde. Das Pulver wird schwach vom Magnete gezogen.

Vor dem Löthrohre wird die Farbe des Glaukophans schnell in eine gelbbraune umgeändert, welches an die Farbenveränderung des ebenfalls durch Eisenoxydul gefärbten Krokydoliths erinnert. Er schmilzt für sich sehr leicht und ruhig zu einem schmuzig olivengrünen Glase. Von Borax wird er leicht unter starker Blasenbildung zum klaren Glase aufgelöst, welches, so lange es heiss ist, Eisenfärbung zeigt. Von Phosphorsalz wird er nur unvollkommen, mit ähnlicher Eisenreaction, aufgelöst.

Der Glaukophan wurde im hiesigen academischen Laboratorium von Herrn Schnedermann, unter Leitung des Herrn Prof. Wöhler, analysirt. Durch Digestion mit concentrirten Säuren wurde er nur langsam und unvollkommen zersetzt. Die Aufschliessung wurde daher bei einem Theile durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, bei einem andern durch Glühen mit kohlensaurem Baryt, um den Alkaligehalt zu bestimmen, bewirkt. Die Masse wurde darauf mit Salzsäure behandelt und die Trennung und quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile nach den üblichen Methoden bewerkstelligt. Die Analysen ergaben folgende Bestandtheile:

	I.	II.	Mittel.
Kieselsäure	56,33	56,64	56,49
Thonerde	12,23	—	12,23
Eisenoxydul	10,86	10,95	10,91
Manganoxydul	0,52	0,48	0,50
Talkerde	7,70	8,24	7,97
Kalk	2,07	2,43	2,25
Natron mit Spuren von Kali	9,28	—	9,28
			99,63.

Mit dieser Zusammensetzung stimmt ziemlich gut folgende ormel:

$$3\left\{\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{N}a_3\\ \dot{M}g_3\\ \dot{C}a_3\\ \dot{M}n_3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i_2 + 2\,\dddot{A}l\,\dddot{S}i_2.$$

Hinsichtlich der Mischung ist der Glaukophan dem ebenfalls on Hrn. Schnedermann chemisch zerlegten *Tachylyte* vom üsebühl bei Dransfeld *) verwandt, von welchem er sich indessen sowohl durch den Mangel des Wassers, als auch dadurch unterscheidet, dass das Eisen in ihm als Oxydul, in dem Tachylyte agegen als Oxyd-Oxydul enthalten ist. Im Aeusseren weichen eide Mineralkörper sehr von einander ab. In dieser Hinsicht teht der Glaukophan dem von Laurent untersuchten *Wichtyn* us Finnland näher, für dessen Mischung folgende Formel aufgetellt worden:

$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{C}a_3\\ \dot{M}g_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i_2 + \left.\begin{matrix}\dddot{A}l\\ \dddot{F}e\end{matrix}\right\}\dddot{S}i_2.$$

*) Studien des Götting. Vereins Bergmänn. Freunde, V. S. 91 u. f.

XXII.

Das Verhalten des Zinks zum sauren phosphorsauren Natron und zur geschmolzenen Phosphorsäure.

Von
Trommer.

Setzt man zu einer Perle von saurem phosphorsaurem Natron, die durch Erhitzen des bekannten Phosphorsalzes vor dem Löthrohre leicht erhalten wird, eine kleine Quantität Zink und erhitzt die Perle mit dem Löthrohre von Neuem, so dass das geschmolzene Zink von der Perle aufgenommen wird, steigert hierauf die Temperatur bis zur starken Rothglühhitze, so bemerkt man ganz deutlich eine Entwickelung von Gasblasen, die, wenn sie an der Oberfläche der Perle erscheinen, zerplatzen und mit einer schönen, lebhaften Flamme sich entzünden. Diese Erscheinung tritt noch schöner hervor, wenn man die Perle, nachdem sie bis zum starken Rothglühen erhitzt worden ist, langsam erkalten lässt, indem nun während des Erkaltens jene Gasentwickelung noch fortdauert, und die Gasblasen, die die Oberfläche der Perle durchbrechen, selbst noch bei einer niedern Temperatur mit jenem ausgezeichneten Lichte verbrennen. Man kann diess mit derselben Perle mehrmals wiederholen, und stets wird man dieselben Erscheinungen beobachten. Bei einer oberflächlichen Untersuchung dieser Thatsache hält man leicht das Zink, als ein flüchtiges Metall, welches bei einer Temperatur von 400° und unter Zutritt von Sauerstoff ebenfalls mit einer lebhaften Flamme verbrennt, für die Ursache derselben. Allein man gewahrt sehr bald, wenn man genau beobachtet, dass einmal die Lichterscheinung, die hierbei stattfindet, eine ganz andere ist als beim brennenden Zink; ferner, dass keine Spur von Zinkoxyd auf der Kohle sichtbar wird, was doch geschehen müsste, wenn Zink die Ursache der Flamme wäre, und drittens, dass die Lichterscheinung sich fortsetzt, wenn bereits die Perle zu erkalten beginnt, ein Beweis, dass der Körper, der diese Erscheinung bedingt, flüchtiger und brennbarer als das Zink ist. Man bemerkt schon an der Farbe des Lichtes und an den weissen Ringen, welche nach dem Abbrennen emporsteigen, dass die Ursache dieser Erscheinung in der Bildung von Phosphor zu suchen ist, und in der That, wenn der Versuch so geleitet wird, dass man in einem

kleinen Kugel-Apparate ein Gemenge von Zinkstückchen und saurem phosphorsaurem Natron bis zum starken Rothglühen erhitzt, so bemerkt man ganz deutlich, wie Phosphor überdestillirt und in dem einen Ende des Apparats sich ansammelt. Am besten gelingt dieser Versuch, wenn durch Kohlensäure die atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt wurde und während des Erhitzens noch fortwährend ein Strom von Kohlensäure hindurchgeleitet wird, indem sonst bei Gegenwart von atmosphärischer Luft ein Theil des Phosphors verbrennt und ein Gemenge von Phosphor und Phosphoroxyd entstehen würde. Zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so lässt sich leicht in der abfiltrirten Flüssigkeit phosphorsaures Zinkoxyd nachweisen, indem die Auflösung desselben durch einen Theil der noch unzersetzten freien Phosphorsäure bewirkt wird; denn es gelingt nur sehr schwer, sämmtliche freie Phosphorsäure auf diese Weise zu zersetzen.

Das Auffallende dieser Erscheinung ist die unmittelbare Zerlegung der Phosphorsäure selbst, obgleich dieselbe unter diesen Umständen stets noch Wasser enthält. Stellt man den Versuch mit glasiger Phosphorsäure auf die Weise vor dem Löthrohre an, dass man ebenfalls ein Stückchen derselben mit Zink auf Kohle bis zum starken Rothglühen erhitzt, so geschieht die Zerlegung der Phosphorsäure so energisch, dass Stückchen des brennenden Phosphors herumgeschleudert werden und den Operateur leicht beschädigen können. Dasselbe Resultat liefert auch wasserfreie Phosphorsäure.

Man kann bei einiger Uebung dieses Verhalten des Zinks zum sauren phosphorsauren Natron benutzen, um ersteres in Legirungen, die freilich einen nicht zu hohen Schmelzgrad erfordern, vor dem Löthrohre zu entdecken. Unverkennbar wird unter solchen Umständen die Gegenwart des Zinks, wenn die Legirung mit saurem phosphorsaurem Natron in einem an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt wird, indem alsdann ein gelber Beschlag von Phosphoroxyd in dem Innern des Röhrchens sich bildet *).

---

*) Eine ähnliche Zerlegung nahm Saussure wahr, indem er phosphorsaures Natron mit der doppelten Menge Kohle glühte; auch hierbei entwickelt sich Phosphor. D. Red.

XXIII.
Ueber die Zusammensetzung des Harns der Schildkröte.

Von
R. F. Marchand.

Für eine Untersuchung über die Respiration der Schildkröte war es von grosser Wichtigkeit, die Natur und Zusammensetzung der Ausscheidungen derselben zu kennen; ich analysirte daher mit Sorgfalt den Harn einer *Testudo tabulata*, welche einige Monate gehungert hatte.

Der Harn befand sich in der durch ihn sehr angespannten Harnblase und stellte eine gelbliche, sehr trübe Flüssigkeit, die sich dem Ansehen nach am besten mit Eiter vergleichen lässt, dar, in der eine grosse Menge Klumpen und Flocken, z. Th. von Harnblasenschleim, umherschwammen. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und liess unter dem Mikroskop deutliche Krystalle erkennen, welche neben Flocken und Kugeln nicht selten erschienen *).

Die ganze Menge des ausgeflossenen Harns betrug 86,8 Grm. Beim Eindampfen im Wasserbade entwickelte sich ein schwach urinöser Geruch; die beim Trocknen im siedenden Wasserbade zurückbleibende feste Masse betrug 4,274 Grm. oder fast 5 Proc. Es waren deutliche Krystalle zu erkennen, welche aus Harnstoff zu bestehen schienen. Die Masse wurde an der Luft feucht und roch stark urinös.

Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit wasserfreiem Alkohol blieb eine graue Masse zurück, welche mit siedendem Wasser ausgezogen wurde und sich fast vollständig in verdünnter kaustischer Kalilauge löste. Chlorwasserstoffsäure schlug daraus eine grosse Menge weisser Harnsäure nieder, welche sich an ihren charakteristischen Merkmalen leicht erkennen liess. Ihre Menge betrug 1,485 Grm., von der ganzen Menge des Harns 1,71 Proc., von der Menge des festen Rückstandes 34,7 Proc.

Ein Rückstand, welcher sich von der Harnsäure bei Behandlung mit Kali ausschied, bestand hauptsächlich aus Kieselsäure.

---

*) Den von den Schildkröten ausgesonderten Harn habe ich immer wasserklar gefunden. Ich erhielt ihn nicht in einer zur Untersuchung geeigneten Quantität.

In der wässerigen Flüssigkeit, mit welcher die rohe Harnäure ausgekocht war, konnten eine geringe Menge Schwefelsäure, ine bedeutende Menge Phosphorsäure und Chlorverbindungen ntdeckt werden. Hippursäure ward nicht aufgefunden.

Das erste alkoholische Extract des abgedampften Harns ward ıf die gewöhnliche Weise auf Harnstoff durch Oxalsäure unterıcht. Der bei 0° erhaltene oxalsaure Harnstoff ward durch ›hlensaure Baryterde zerlegt und der abgeschiedene Harnstoff :m Gewichte nach bestimmt. Er betrug 0,555 Grammen oder 64 Proc., von dem festen Rückstande 13 Proc. Aus der ersten koholischen Lösung nahm Aether eine kleine Menge eines braun :färbten fetten Oels auf, welches stark urinös roch.

Die Basen, welche in dem Harne sich befanden, waren naentlich Natron, Kalk und Magnesia; sie konnten bei ihrer gerin:n Quantität nicht gehörig bestimmt werden. Ob und welche ·ganische Säure sich ausser der Harnsäure hierin befand, suchte h nicht weiter zu bestimmen, nachdem mir das Auffinden der ippursäure bei der geringen Menge des Harns nicht gelang.

Das Resultat war also, dass der Schildkrötenharn nicht allein arnsäure und Harnstoff enthielt, sondern an ersterer sogar sehr :ich war.

Die Untersuchung über die Zusammensetzung des Schildkröınharns ist zuletzt von J. Müller und G. Magnus *) ausgeführt orden. Sie benutzten den Harn aus der Blase einer grossen childkröte (*Testudo nigra s. elephantopus*), welche Meyen von en Gallopagos-Inseln mitgebracht hatte. Dieses grosse Thier, eren Schild eine Länge von 2 Fuss hatte, war nach einer Krankeit auf der Pfaueninsel bei Potsdam gestorben; der Inhalt ihrer lase betrug gegen $\frac{3}{4}$ Quart. Der frisch untersuchte Harn zeigte ıch der Untersuchung der genannten Gelehrten *keine* Harnsäure, ne bedeutende, der Menge nach wegen Mangel an Harn nicht estimmte Quantität *Harnstoff*, welcher bis dahin noch nicht im childkrötenharn aufgefunden worden war, keine Hippursäure und iele phosphorsaure, wenig schwefelsaure Salze, eine Menge einer hlorverbindung; die Basen bestanden aus Kali und Kalkerde **).

*) Müller's Archiv der Physiologie, 1835. S. 214.

**) Irrthümlich ist in Berzelius's Lehrbuch der Chemie, Bd. IX. 464 die Angabe übergegangen, dass Magnus sehr viel Harnsäure und ır deutliche Spuren von Harnstoff gefunden hätte.

J. Müller und Magnus bemerken, dass ihre Untersuchung in directem Widerspruche mit den Angaben von Vauquelin, J. Davy und Stoltze stehen, welche sämmtlich Harnsäure in dem Schildkrötenharne gefunden haben. Sie leiten den Mangel an Harnsäure daraus ab, dass ihre Schildkröte krank gewesen.

Offenbar ist der Harn dieses Thieres mehr der Veränderung oder der Verschiedenheit unterworfen, als der der meisten andern Thiere. Vauquelin fand in dem Harne wenig Harnsäure *).

John, welcher den Schildkrötenharn gleichfalls untersucht hat **), fand 2,5 Proc. festen Rückstand, der harnsaures Kali und Harnsäure enthielt ***).

J. Davy sagt, dass er in den Blasen der geometrischen und der Riesen-Schildkröten reine Harnsäure, aber nicht in sehr grosser Menge gefunden habe †); Harnstoff konnte er nicht entdecken. Endlich fand Stoltze in dem Harne der *Emys europaea* ungefähr 10 Proc. Harnsäure (in der trocknen Substanz). Harnstoff giebt er nicht an.

Der Gehalt an Harnsäure in dem Harne der Schildkröten kann also jedenfalls als normal betrachtet werden, und zwar kann man annehmen, dass die stickstoffhaltige Substanz desselben vorzugsweise aus Harnsäure, nicht aus Harnstoff bestehen werde. Wo die Harnsäure fehlt, wie in dem Müller-Magnus'schen Falle, ist es also mehr als wahrscheinlich, dass eine krankhafte Disposition diesen Mangel veranlasst habe.

Von einigen Anatomen, namentlich von Carus ††), wird angenommen, die in der Blase der Schildkröte enthaltene Flüssigkeit sei kein Harn; Müller und Magnus unternahmen ihre Untersuchung, um diess zu widerlegen. Ich glaube, diese Widerlegung in etwas durch obige Angaben unterstützt zu haben; denn schwerlich verdient eine Flüssigkeit, die in einer mit den Nieren in Verbindung stehenden Blase enthalten ist und aus Was-

---

*) Fourcroy, *Systême des connaissances chimiques, T. X. p.* 264.

**) Meckel's Archiv für Physiologie, Bd. III. S. 358.

***) John fand 0,37 Proc. harnsaures Kali, welches er mit Alkohol ausgezogen hatte, ausserdem 1,5 Proc. einer grauen, in Alkohol und Wasser unlöslichen, in Kali leichtlöslichen Substanz. Diese war vermuthlich die freie Harnsäure.

†) Meckel's Archiv für Physiologie, Bd. VI. S. 348.

††) Lehrbuch der vergleichenden Zootomie, 2. Aufl. Bd. II. S. 657.

ser, Harnstoff, Harnsäure, phosphorsauren Erden und Chlormetallen besteht, einen andern Namen als Harn.

Das Auftreten der Harnsäure in diesem Harne ist für die Ansicht über die Bildung dieses Secrets überhaupt nicht ganz ohne Wichtigkeit. Das Thier, von welchem der Harn genommen war, hatte einige Zeit vorher gehungert. Lange Zeit war seine einzige Nahrung Salat gewesen; das Thier, mit völliger Pflanzennahrung, hatte also einen Stoff erzeugt, den wir sonst besonders bei den fleischfressenden Thieren und namentlich den fleischfressenden Amphibien zu finden pflegen. Die körnerfressenden Vögel sind hierbei diesen Thieren an die Seite zu stellen. Wir können daher daraus, dass diese letztern, die fleischfressenden Vögel, die pflanzenfressenden Chelidonier, die fleischfressenden Ophidier ein und dasselbe Secret liefern, gewiss mit Recht schliessen, dass dieses Secret nicht sowohl durch die Nahrung, als durch die Organisation bedingt wird.

Ich habe früher gezeigt, dass die Bildung des Harnstoffes, wenigstens zum Theil, unabhängig von der Nahrung, welche der Mensch und das Thier geniesst, ist *). Dasselbe gilt gewiss auch von der Harnsäure, und was von dieser, ohne Zweifel auch von mehreren andern Bestandtheilen, und namentlich den Hauptbestandtheilen des Harns. Dieser wird erzeugt durch Zerlegung der consumirten Körpermasse, gleichviel durch welche Verbindungen dieselbe wieder ersetzt wird. Diejenigen Stoffe, welche nicht zum Körperersatz dienen, werden durch ihren Genuss die Zusammensetzung des Harns modificiren müssen. Aus der Zusammensetzung der genossenen Nahrungsmittel *a priori* einen Schluss auf die im Harne möglicher Weise vorkommenden Verbindungen machen zu wollen, scheint daher misslich. Wem würde es einfallen, eine Bildung der Harnsäure aus dem Genusse des Salats ableiten zu wollen?

---

*) S. dies. Journ. XI. 449. XIV. 490.

XXIV.

Ueber die Zusammensetzung des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffes.

Von

R. F. Marchand.

Bei einer Anzahl von Untersuchungen, bei denen der Harnstoff quantitativ bestimmt werden musste, zog ich die Wägung der Verbindung desselben mit Salpetersäure oder Oxalsäure der Bestimmung des reinen Harnstoffes vor. Die Angabe von Regnault *), dass der oxalsaure Harnstoff aus $C_2 N_2 H_4 O_2 + C_2 O_3 + HO$ **) bestehe, und der salpetersaure aus $C_2 N_2 H_4 O_2 + NO_5 + HO$, also 1 Aequivalent Wasser enthalte, steht im Widerspruch mit den Angaben von Prout und von Berzelius; ich habe dieselbe zu prüfen gesucht durch unmittelbare Bestimmung der Oxalsäure und der Salpetersäure.

1) *Oxalsaurer Harnstoff.*

Der reine, in Wasser gelöste Harnstoff wurde mit einem Ueberschuss von Oxalsäure gefällt und noch einmal umkrystallisirt. Die bei 110° sehr lange getrocknete Verbindung wurde in Wasser gelöst und durch Chlorcalcium zerlegt. Der oxalsaure Kalk wurde in schwefelsauren Kalk verwandelt und dem Gewichte nach bestimmt.

0,735 Grammen oxalsaurer Harnstoff gaben 0,465 schwefelsaure Kalkerde, welche 0,2583 Grm. Oxalsäure entsprechen, oder 35,1 Proc. Oxalsäure.

Enthält die Verbindung 1 Aequivalent Wasser, wie Regnault angegeben hat, so besteht sie aus:

Oxalsäure	450	34,28
Harnstoff	750	57,14
Wasser	112,5	8,58
	1312,5	100,00.

Die wasserfreie Verbindung würde 37,5 Proc. Oxalsäure enthalten. Berzelius giebt an, dass er in seiner Analyse des

*) Dies. Journ. Bd. XVI. S. 286.

**) $N = 175$; $H = 12,5$.

oxalsauren Harnstoffes 37,4 Proc. Oxalsäure aufgefunden habe (Lehrb. IX. S. 443); daher suchte ich zu erfahren, ob bei einer höheren Temperatur als 110° vielleicht, ohne dass die Verbindung zersetzt würde, diess eine Atom Wasser ausgeschieden würde. 0,9065 Grm. des krystallisirten lufttrocknen Salzes wurden bis 120° erhitzt; die Krystalle wurden undurchsichtig und trübe, sie verloren dabei 0,173 Grm. = 14,6 Proc. Darüber hinaus erhitzt, zerlegte sich das Salz, ehe es zu schmelzen begann. Das bei 120° getrocknete Salz hatte die oben angegebene Zusammensetzung; es enthielt 34,5 Proc. Oxalsäure. 0,338 Grm. einer andern Portion verloren bei 115° 0,045 Grm. = 13,3 Proc. Das krystallisirte Salz enthält demnach 3 At. Wasser, von denen es zwei Atome (14,6 Proc.) bis 120° abgiebt, das dritte jedoch zurückhält bis zur Zersetzung.

2) *Salpetersaurer Harnstoff.*

Prout hat die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffes untersucht und gefunden, dass derselbe wasserfrei sei, indem er 47,37 Proc. Salpetersäure darin fand *). Nach welcher Methode Prout die Salpetersäure bestimmte, ist in der citirten Abhandlung nicht angegeben, da sie selbst ein Auszug aus einer im VIII. Bande der *Medic. Chirurg. Transactions* enthaltenen ausführlichern Abhandlung ist. Diese habe ich mir nicht verschaffen können. Jedenfalls erscheint es sonderbar, dass Prout sich bei der Bestimmung der Salpetersäure um mehr als 3 Procent geirrt haben sollte; denn nach der von Regnault gefundenen Zusammensetzung sind nur 43,9 Proc. NO_5 in der Verbindung enthalten. Nach der oben angegebenen Formel würde die Verbindung bestehen aus:

Salpetersäure	675	43,90
Harnstoff	750	48,78
Wasser	112,5	7,32
	1537,5	100,00.

Ich suchte die Zusammensetzung durch Zerlegung mittelst kohlensaurer Baryterde und Fällung der salpetersauren Baryterde durch Schwefelsäure zu bestimmen.

---

*) *Annals of Philosophy by Th. Thomson.* Vol. XI. p. 354 (1818).

Zuerst wandte ich salpetersauren Harnstoff an, welcher aus seiner Auflösung durch Zusatz von Salpetersäure ausgefällt war. Dieser wurde von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier sehr häufig stark gepresst und endlich bei 110—120° getrocknet.

0,6035 Grammen davon gaben 0,7885 Grm. schwefelsaure Baryterde, 0,36611 Grm. Salpetersäure entsprechend, oder 60,66 Proc.

Hiernach ist diese Verbindung zusammengesetzt aus zwei Aeq. Salpetersäure, einem Aeq. Harnstoff und einem Aeq. Wasser; diese würde bestehen aus:

2 Aeq. Salpetersäure	1350	61,09
1 - Harnstoff, 1 - Wasser	862,5	38,91
	2212,5	100,00.

Diese Verbindung kann Regnault nicht analysirt haben, da er bei weitem mehr Kohlenstoff und Wasserstoff und viel weniger Stickstoff erhielt, als diese Zusammensetzung erfordert. Diese würde geben:

C_2 =	150,0	6,77
H_5 =	62,5	2,83
N_4 =	700,0	31,65
O_{13} =	1300,0	58,75
	2212,5	100,00.

Es war kaum möglich, dass dieses Eine Aequivalent Salpetersäure, welches hier mehr als in Regnault's Salz enthalten war, nur anhängend gewesen wäre; jedoch wurde die umkrystallisirte Verbindung auf dieselbe Weise untersucht.

Das Resultat war dasselbe, indem in zwei Versuchen wieder 61,2 und 60,92 Proc. Salpetersäure gefunden wurden.

Von derselben Substanz wurde eine Quantität bis 140° erhitzt und 0,770 Grm. auf die angegebene Art zersetzt; sie lieferten 1,090 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,50613 Grm. Salpetersäure oder 65,72 Proc. Die Verbindung war also wahrscheinlich wasserfrei geworden, denn sie würde alsdann 64,3 Proc. Salpetersäure enthalten.

Endlich untersuchte ich die aus einer sauren Lösung in der Kälte angeschossenen Krystalle von salpetersaurem Harnstoff, welche noch einmal umkrystallisirt worden waren.

0,275 Grm. der Verbindung gaben 0,366 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 61,79 Proc. NO_5.

Da es auf diese Weise nicht gelang, den neutralen salpetersauren Harnstoff zu erhalten, so löste ich die saure Verbindung in Wasser auf und fügte Harnstoff hinzu. Die krystallisirte Verbindung wurde bei 110° getrocknet; sie verlor dabei 0,5 Proc. Die trockene Substanz enthielt 55 Proc. Salpetersäure, denn 0,934 Grm. derselben gaben 1,165 Grm. schwefelsaure Baryterde. Darnach waren in derselben 3 At. Salpetersäure mit 2 At. Harnstoff und 1 At. Wasser verbunden; diese Verbindung würde 55,67 Proc. Salpetersäure liefern.

Als der Flüssigkeit, aus welcher das eben erwähnte Salz herauskrystallisirt war, noch etwas Harnstoff hinzugesetzt wurde und die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht worden war, so erhielt ich eine Verbindung, welche bei 110° nichts an Gewicht verlor und, bei dieser Temperatur anhaltend erhitzt, 44,1 Proc. Salpetersäure enthielt, denn 0,6685 Grm. gaben 0,635 Grm. schwefelsaure Baryterde.

Es ist leicht möglich, dass Prout ein Gemenge dieser Verbindungen untersucht hat. Zu bemerken ist, dass die bei der Analyse abgeschiedene Verbindung nicht 48,7 Proc. Harnstoff, sondern nur 33,89 Proc. enthält.

XXV.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf das Chinon.

Von

A. Woskressensky.

(*Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Zur der höchst interessanten Reihe von Chinonverbindungen, welche in der letzten Zeit von Dr. Wöhler beschrieben worden sind *); habe ich noch Folgendes hinzuzusetzen:

I. Leitet man einen Strom von trockenem Ammoniakgas in eine mit Chinon gefüllte gläserne Röhre, so erhält die Substanz

*) Dies. Journ. Bd. XXXII. S. 416.

nach und nach eine grünliche Farbe, es scheidet sich Wasser aus, und nach wenigen Augenblicken erhält man eine schöne smaragdgrüne, krystallinische Masse, die, mit Wasser in Berührung gebracht, eine braune, beinahe schwarze Auflösung giebt.

1) 0,4095 Grm. dieser smaragdgrünen Krystalle lieferten:
0,9474 Grm. Kohlensäure und
0,1732 Grm. Wasser.

2) 0,4483 Grm. Substanz gaben:
1,0335 Grm. Kohlensäure und
0,2002 Grm. Wasser.

3) 0,2896 Grm. Substanz lieferten:
0,1338 Grm. Wasser.

Hiernach ergiebt sich folgende Zusammensetzung für diese smaragdgrüne, krystallinische Masse:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,1703	62,947	
Wasserstoff	4,699	4,964	5,134,

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

C_{25} =	1878,000	62,981
H_{24} =	149,754	5,0222
O_6 =	600,000	20,1228
N_4 =	354,080	11,874
	2981,834	100,0000.

Wir finden also in dieser Substanz alle die Bestandtheile von Chinon und 2 At. Ammoniak, 2 At. Wasser ausgenommen, folglich ist es eine Amidverbindung, die, in Berührung mit Wasser gebracht, sich augenblicklich zersetzt und neue Producte bildet.

II. Wenn man eine Chinonauflösung mit Aetzkali versetzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein; die Flüssigkeit absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird braun und erhält am Ende eine tief schwarze Farbe; mit Säuren versetzt, giebt sie augenblicklich einen voluminösen, schwarzen, der Humussäure ähnlichen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich schwer in Wasser und Alkohol auflöst.

1) 0,2278 Grm. von dieser Substanz, bei 115° C. ausgetrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, hinterliessen:

0,4717 Grm. Kohlensäure und
0,0662 Grm. Wasser.

2) 0,2497 Grm. Substanz lieferten:
0,0738 Grm. Wasser.

3) 0,175 Grm. Substanz lieferten:
0,0560 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, erhält man hieraus folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	56,650		
Wasserstoff	3,299	3,287	3,555
Sauerstoff	40,121		
	100,000	—	—

und die theoretische Zusammensetzung von diesem Körper ist:

C_{25} =	1878,000	57,077
H_{18} =	112,3155	3,413
O_{13} =	1300,000	39,510
	3290,3155	100,000.

Die Bildung dieses Körpers aus dem Chinon ist hieraus sehr leicht zu erklären: Bei der Einwirkung der Alkalien auf die Auflösung des Chinons werden 4 Atome Sauerstoff aus der Luft absorbirt und es bildet sich die Chinonsäure, die mit Aetzkali verbunden in der Auflösung bleibt und beim Zusatz von irgend einer Säure als Hydrat sich ausscheidet.

Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man das farblose Hydrochinon oder das grüne Hydrochinon mit Alkalien behandelt. Wöhler, in seinen Untersuchungen über das Chinon, erwähnt *), dass die Lösung des Hydrochinons mit Ammoniak sich sogleich von der Oberfläche an braunroth färbt. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse, die er nicht untersucht hatte.

Wenn wir nun alle die Chinonverbindungen, die bis zu dieser Zeit untersucht worden sind, in einer Reihe zusammenstellen wollen, so haben wir:

*) Dies. Journ. a. a. O.

Chinon	$C_{25} H_{16} O_8$
Chinonsäure	$C_{25} H_{16} O_{12} + H_2 O$
Chinonamid	$C_{25} H_{24} O_6 N_4$
grünes Hydrochinon	$C_{25} H_{20} O_8$
farbloses Hydrochinon	$C_{25} H_{24} O_8$
Chlorhydrochinon	$C_{25} H_{20} O_8 Cl_4$
Chlorchinon	$C_{25} H_4 O_8 Cl_{12}$
braunes Sulfohydrochinon	$C_{25} H_{22} O_7 S_4$
gelbes Sulfohydrochinon	$C_{25} H_{24} O_7 S_3$
braunes Chlorsulfochinon	$C_{25} H_{16} O_8 S_4 Cl_2$
orangerothes Chlorsulfochinon	$C_{25} H_{12} O_8 S_4 Cl_2$.

XXVI.

Einfache Prüfungsweise des Essigs auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure.

Von

Dr. ***Rud. Böttger.***

Es ist bekannt, dass der gewöhnliche Tafelessig nicht selten mit scharfen Mineralsäuren, namentlich mit *Schwefelsäure* verfälscht im Handel vorkommt, und dass eine solche Verfälschung bisher nur auf einem etwas umständlichen Wege mit Sicherheit konnte dargethan werden, indem die gewöhnlichen Reagentien, wie salpetersaure und essigsaure Baryterde, in sofern hier im Stiche liessen, als fast alle Essige ohne Ausnahme geringe Mengen schwefelsaurer Salze enthalten, die bei Zusatz eben genannter Reagentien mit Leichtigkeit sich zu erkennen geben. Da nun das bekannte Verfahren des Herrn Prof. Runge, einen Gehalt an freier Schwefelsäure im Essig mittelst Zuckerlösung nachzuweisen, zwar in der Hand eines erfahrenen und im Experimentiren hinlänglich bewanderten Chemikers recht wohl seinen Zweck erfüllt, dagegen für den Techniker und Nichtchemiker immerhin etwas umständlich und gewissermaassen auch etwas unsicher bleibt, so glaube ich, dürfte folgende eben so einfache, wie leicht und sicher zum Ziele führende Methode gewiss nicht ganz ohne Interesse entgegen genommen werden. Ich habe nämlich die

Beobachtung gemacht, dass alle Essige ohne Ausnahme, seien sie Weinessige, Branntweinessige, Obstessige oder Bieressige, sich, trotz ihres etwaigen geringen Gehaltes an schwefelsauren Salzen, gegen eine concentrirte Lösung von *Chlorcalcium* völlig indifferent verhalten. Fügt man sonach zu irgend einem unverfälschten Essige wenige Tropfen einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium, so sieht man nicht die mindeste Trübung, noch viel weniger einen Niederschlag entstehen, weil die Quantität der in dem gewöhnlichen Essige vorkommenden schwefelsauren Salze im Ganzen genommen so gering ist, dass dadurch eine gesättigte Chlorcalciumlösung weder in der Siedehitze, noch bei mittlerer Temperatur zerlegt zu werden pflegt. Ganz anders verhält es sich aber bei Anwesenheit von *freier* Schwefelsäure im Essig. Versetzt man nämlich etwa zwei Drachmen Essig, dem kaum der 1000. Theil freier Schwefelsäure absichtlich beigemischt wurde, mit einem haselnussgrossen Stück krystallisirten Chlorcalciums und erhitzt dann den Essig bis zum Sieden, so sieht man, sobald derselbe wiederum *völlig erkaltet ist*, eine auffallende Trübung und kurze Zeit nachher einen bedeutenden Niederschlag von Gips entstehen, was, wie gesagt, niemals einzutreten pflegt, wenn man sich zu einer solchen Probe des gewöhnlichen, nicht mit Schwefelsäure verfälschten Essigs bediente. Ist der Gehalt an Schwefelsäure im Essige grösser als $\frac{1}{1000}$, was bekanntlich immer der Fall zu sein pflegt, wenn der Essig absichtlich von gewinnsüchtigen Fabricanten oder Verkäufern verfälscht wurde, so sieht man jenen Niederschlag, oder doch wenigstens ein Trübwerden des Essigs, schon *vor* seinem gänzlichen Erkalten entstehen. Falls ein Essig freie *Weinsäure* oder *Weinstein* enthielt oder absichtlich mit diesen Stoffen versetzt worden wäre, so würde man bei einem ganz gleichen Verfahren mittelst Chlorcalcium *keine* ähnliche Reaction entstehen sehen, da bekanntlich weder freie Weinsäure noch Weinstein das Chlorcalcium, selbst nicht in der Siedehitze, zu zerlegen im Stande sind; sonach dürfte denn die vorerwähnte Reaction auf freie Schwefelsäure, selbst bei Anwesenheit von Weinsäure oder Weinstein im Essig, weder zweideutig erscheinen, noch überhaupt dadurch beeinträchtigt werden.

XXVII.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1844. *No.* 12.

Ozon ist nicht salpetrige Säure. Von C. F. Schönbein.

Nachträgliche Bemerkungen über einige Verbindungen des Wismuths. Von W. Heintz.

Ueb. d. Terpentinölhydrat. Von Rammelsberg.

Ueber das in den Nadeln von Pinus sylvestris enthaltene ätherische Oel. Von R. Hagen.

Dieselben. 1845. *No.* 1.

Neue Beiträge zur Geschichte der chemischen Dynamik des Platins. Von Döbereiner.

Ueb. d. Siedehitze der chem. Verbindungen. Von Schröder.

Ueber d. Nahrungsstoffe, aus welchen die Pflanzen das Sauerstoffgas ausscheiden. Von Schultz.

Untersuchung des Sonnensteins. Von Scheerer.

Mikroskopische Untersuchung verschiedener Mineralien. Von Demselben.

Ueber d. Oxysulfuret des Zinkes. Von Rammelsberg.

Analyse des in Salpeter-Salzsäure unauflöslichen Rückstandes des Ural'schen Platins. Von G. Osann.

Literatur.

Chemie der organ. Verbindungen. Von Carl Löwig, Dr. der Med. u. Phil., Prof. d. Chemie a. d. Universität zu Zürich. Erster Band. Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zürich und Winterthur, Verlag des liter. Comptoirs. 1844.

Die Landwirthschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik u. Meteorologie. Von Boussingault. Deutsch bearbeitet von Dr. Gräger. Fünfte u. sechste Lief. Halle, Ch. Gräger. 1844.

Lehrbuch der Chemie. Von J. J. Berzelius. Fünfte Aufl. Bd. III. Lief. 1. Dresden u. Leipzig, Arnold'sche Buchh. 1845.

XXVIII.

Ueber die Metallsäuren.

Von

Edm. Frémy.

Schluss.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Decbr.* 1844. *p.* 457.)

Chrom.

Das Chromoxyd kann sich, sobald es wasserhaltig ist, in den Alkalien auflösen und damit eine grüne Lösung geben, welche die Farbe der Chromsalze zeigt. Ich wollte diese Lösungen untersuchen und bestimmte Verbindungen von Chromoxyd und Alkali darstellen; aber ich fand, dass diese Verbindungen so sehr unbeständig sind, dass es unmöglich ist, sie in einem constanten Verhältniss zu erhalten. Die Geschichte der Verbindungen des Chromoxyds mit den Basen lässt sich daher auf Folgendes beschränken.

Das Chromoxyd löst sich, wie das Zinkoxyd, nur als Hydrat in den Alkalien auf; sobald es wasserfrei ist, wird es unlöslich in alkalischen Lösungen. Wenn das mit einem Alkali verbundene Chromoxyd sein Wasser verliert, so verlässt es sofort die Base und fällt nieder.

Löst man z. B. Chromoxyd in Kali auf, so bleibt die Flüssigkeit hell, wenn man sie nicht erhitzt; bringt man sie aber zum Sieden, so wird das Metalloxyd in Gegenwart von Kali wasserfrei und wird ausgeschieden.

Dampft man eine Lösung von Chromoxyd in Kali im luftleeren Raume ab, so zersetzt sie sich auf dieselbe Art. Diese Zersetzung geht noch schneller vor sich, wenn die Flüssigkeit stark alkalisch ist.

Man sieht hieraus, dass ein Metalloxyd, welches als Hydrat sich in Kali löst, beim Vorhandensein von Kali, von dem es aufgelöst erhalten wurde, dieses Wasser abgeben und hierauf seine Löslichkeit verlieren kann. Wir werden dieses Verhalten bei mehreren in Alkali löslichen Metalloxyden wiederfinden.

Glüht man in einem Silbertiegel Kali und Chromoxyd, so nimmt dieses Sauerstoff aus der Luft auf und wandelt sich zu chromsaurem Salze um.

Die Versuche, welche ich über die Verbindungen des Chromoxyds mit den Alkalien anstellte, liessen mich einige neue Thatsachen zur Beschreibung des Chroms entdecken. Ich werde sie hier gedrängt anführen, um nicht von dem Gegenstande, den ich in dieser Arbeit behandeln will, abzuweichen.

Zuerst will ich ein Verfahren anführen, durch welches man völlig reines und vollkommen krystallisirtes Chromoxyd erhalten kann.

Lässt man über neutrales chromsaures Kali, das in einer Porcellanröhre bis zum Rothglühen erhitzt ist, einen Chlorstrom gehen, so wird das Chlor gänzlich absorbirt; Sauerstoff entwickelt sich und in der Röhre bleibt ein Gemenge von Chlorkalium und schön krystallisirtem Chromoxyd zurück.

Die Krystallisation des Chromoxyds unter diesen Umständen ist ohne Zweifel der des Eisenoxyds beim Glühen eines Gemisches von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kochsalz analog.

Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung geschieht, übt auf die Krystallisation des Oxyds einen Einfluss aus. Wenn die Zersetzung bei niedriger Temperatur vor sich geht, so erhält man das Oxyd als breite, im reflectirten Lichte grünliche Blätter; lässt man jedoch das Chlor erst einwirken, wenn das chromsaure Salz bis zu einer hohen Temperatur erhitzt ist, so ist das gebildete Chromoxyd schwarz, sehr hart und gleicht dem nach Wöhler's Methode dargestellten, indem sich durch die Hitze das saure chromsaure Chromchlorid zersetzt.

Ich will nun einen Versuch anführen, der beweist, dass das Chlor, indem es auf das Chrom wirkt, eine chlorreichere Verbindung als das Chromchlorür bilden kann.

Bringt man in eine Porcellanröhre wasserfreies krystallisirtes Chromchlorür von pfirsichblüthrother Farbe, erhitzt dieses und leitet einen Chlorstrom darüber, so verwandelt es sich in einen braunen Körper, der sublimirt und alle Eigenschaften eines Chlorids zeigt.

Dieses Chlorid unterscheidet sich erstlich vom Chlorür durch seine Farbe; ferner ist, wie man weiss, das wasserfreie Chlorür in Wasser unlöslich; dieses ist im Gegentheil sehr löslich, sogar zerfliesslich; mit heissem Wasser behandelt, zersetzt es sich *sofort, entwickelt* Chlor und geht in Chlorür über.

Bekanntlich nehmen einige Chemiker an, dass das Chromüberoxyd, mit Salzsäure behandelt, ein Chromchlorid bilde, welches mit Wasser eine rothe Färbung giebt und durch Kochen sich zersetzt, indem es Chlor entwickelt und Chromchlorür bildet.

Es lassen sich aber über die wahre Constitution dieses Chromüberoxyds einige Zweifel aufstellen; enthält dieser Körper Chromsäure, so genügen die Reactionen, die ich sogleich angeben werde, nicht, um das Chromchlorid zu charakterisiren, und die Entwickelung von Chlor, welche man bei Behandlung des Chromüberoxyds mit Salzsäure bemerkt, würde einfach von der Einwirkung der Chromsäure auf diese Wasserstoffsäure herrühren.

Ich hoffe übrigens diese Frage durch die Analyse des Chromchlorids, dessen Darstellung ich hier anführte und das ich bis jetzt nicht völlig frei von Chlorür erhielt, zu lösen.

Das Verfahren, welches ich jetzt beschreiben werde, wird sich auf andere Körper anwenden lassen und ohne Zweifel gestatten, neue Doppelchlorüre darzustellen, wenn sich die einfachen Chlorüre nicht direct vereinigen.

Das Chromchlorür verbindet sich bekanntlich nicht direct mit den Chloriden der Alkalien; ich habe aber gefunden, dass, wenn man diese Chlorüre zu gleicher Zeit erzeugt, sie sich dann verbinden und neue Doppelchlorüre bilden.

Lässt man nämlich über ein Gemenge von chromsaurem Kali und Kohle einen Chlorstrom streichen, so erhält man ein sehr schönes Doppelchlorür von Chrom und Kalium.

Um dieses Doppelsalz darzustellen, brachte ich das Gemisch von chromsaurem Kali und Kohle in eine irdene tubulirte Retorte, erhitzte diese zum Rothglühen und leitete dann einen Strom Chlorgas hinein; es bildet sich in ziemlicher Menge wasserfreies Chromchlorür, welches sublimirt, und auf dem Boden der Retorte findet sich eine krystallinische geschmolzene Masse, ein Doppelchlorür von Chrom und Kalium.

Dieses Salz besitzt eine schön rosenrothe Farbe, ist sehr löslich in Wasser und sogar zerfliesslich; das Wasser, welches es erst auflöst, zersetzt es hierauf in Chromchlorür und Chlorkalium. Diese Einwirkung des Wassers beweist, dass es unmöglich ist, dieses Doppelsalz auf nassem Wege darzustellen.

Es war mir unmöglich, unter Einfluss von Wärme wasserfreies Chromchlorür und Chlorkalium direct zu verbinden.

Zinn.

Das Zinnoxydul kann sich, wie bekannt, in den Alkalien auflösen; diese Lösung ist bis jetzt wenig untersucht worden. Man nimmt nach Proust's Erfahrungen allgemein an, dass die Auflösung von Zinnoxydul in Kali metallisches Zinn abscheidet und zinnsaures Kali aufgelöst behält. Nach Berthollet jun. soll die Lösung von Zinnoxydul in Kali durch Abdampfen wasserfreies Zinnoxydul krystallisiren lassen.

Meine Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf Zinnoxydul gaben mir neue Resultate, die ich im Detail anführen will, da sich mehrere Oxyde bei Gegenwart von Alkalien wie das Zinnoxydul verhalten.

Das Zinnoxydul ist in einer verdünnten Kalilösung nur, wenn es Hydrat ist, löslich; unter allen Verhältnissen, wo das im Alkali gelöste Zinnoxydul sein Wasser verlieren kann, trennt es sich vom Alkali und fällt nieder. Diese sonderbare Eigenschaft bewog mich, die Umstände, unter denen das Zinnoxydulhydrat wasserfrei werden kann, aufzusuchen.

Ich fand erstlich, dass das Zinnoxydulhydrat sein Wasser bei der Gegenwart einer Kalilösung verlieren kann; lässt man in der That Zinnoxydulhydrat mit einer sehr schwachen Kalilauge kochen, so bemerkt man nach wenigen Minuten, dass das Hydrat sich in kleine schwarze glänzende Krystalle von wasserfreiem Zinnoxyd umwandelt. Der Einfluss des Alkali's auf die Wasserabgabe ist augenscheinlich; denn nimmt man, wie ich es oft gethan habe, zwei gleiche Mengen Zinnoxydul und kocht man die eine mit reinem Wasser, die andere mit alkalischem Wasser, so sieht man, dass das in der alkalischen Flüssigkeit suspendirte Oxyd sehr schnell wasserfrei wird. Es bedarf im Gegentheil einer sehr langen Zeit, um das Zinnoxydulhydrat in reinem Wasser in wasserfreies Oxydul umzuwandeln.

Die Wärme ist bei der Entwässerung des Zinnoxyduls durch ein Alkali nicht nothwendig; denn bringt man Zinnoxydulhydrat unter dem Recipienten einer Luftpumpe mit Kalilösung zusammen, so wird das Oxydul wasserfrei, wenn die Kalilauge hinreichend concentrirt war.

Die eben besprochenen Versuche zeigen die Zersetzung, welche eine Lösung von Zinnoxydul in Kali erleidet. Die Lösung *kann man* nur mit einem Ueberschuss von Kali erhalten; so

lange nun die Lösung verdünnt ist, bleibt das Oxyd gelöst; concentrirt man aber die Lösung, so verliert das Oxydul das Wasser und fällt wasserfrei nieder. Eben so unmöglich ist es, eine Lösung, sei es auch im luftleeren Raume, abzudampfen, ohne bei einem gewissen Puncte der Concentration die Abscheidung von wasserfreiem Zinnoxydul zu bewirken. Diese Thatsachen stimmen mit den von Berthollet jun. gefundenen überein; sie beweisen, dass das Zinnoxydul in einer verdünnten Kalilösung das Wasser abgeben und wasserfrei niederfallen kann.

Um die Versuche von Proust zu wiederholen, löste ich Zinnoxydulhydrat in Kali, und anstatt wie im vorigen Falle langsam abzudampfen, unterwarf ich es einem raschen Abdampfen; hierbei wird das Zinnoxydul zersetzt, die Flüssigkeit scheidet metallisches Zinn aus und hält zinnsaures Kali aufgelöst. Man sieht hieraus, dass die Zersetzungsproducte je nach der Concentration des Alkali's verschieden sind.

Ist die Flüssigkeit verdünnt und schwach alkalisch, so fällt wasserfreies Zinnoxydul nieder; nur unter dem Einflusse einer sehr concentrirten Kalilösung geschieht es, dass das Oxydul sich in metallisches Zinn und Zinnsäure umwandelt.

Man sieht daher, dass es schwierig ist, bestimmte Verbindungen von Zinnoxydul und Alkali zu isoliren; meine ganze Aufmerksamkeit war auch bei dieser Versuchsreihe darauf gerichtet, die Umstände, unter welchen das Zinnoxydul sein Wasser abgiebt, kennen zu lernen.

Diese Thatsachen beweisen auf ganz entscheidende Weise, dass das Zinnoxydulhydrat wie die Oxyde des Zinks, Chroms etc. mitten in einer Kalilösung von einer gewissen Concentration sein Wasser verlieren kann.

Die Erfahrung zeigt, dass dieser Wasserverlust leichter in einer heissen als in einer kalten Kalilösung vor sich geht. Muss man daher annehmen, dass eine, selbst verdünnte Lösung von Kali Verwandtschaft zu Wasser habe und dieses einem wasserhaltigen Oxyde entreissen kann? Oder könnte man nicht diese Erscheinungen des Wasserverlustes den schönen Versuchen von Mitscherlich über die Aetherbildung anreihen, welche zeigen, dass eine gewisse Menge Schwefelsäure fast bis in's Unendliche Alkohol in Aether umwandeln kann? Ich glaube, dass es, jetzt wenigstens, schwierig ist, diese Erscheinungen auf eine

genügende Weise zu erklären. Ich werde in dieser Abhandlung auf Erscheinungen dieser Art hinweisen, welche würdig sind, die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln.

Nachdem ich gefunden hatte, dass das Zinnoxydul unter dem Einfluss von Kali sein Wasser abgeben kann, untersuchte ich, ob nicht gewisse Salzlösungen dieselbe Wirkung zeigen würden. Ich sah, dass Auflösungen von schwefelsaurem Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium unter dem Einflusse der Wärme schnell dem Zinnoxydul das Wasser entreissen konnten.

Diese Einwirkung der Chlorverbindungen auf ein wasserhaltiges Oxyd ist um so merkwürdiger, da diese Körper bekanntlich wasserfrei krystallisiren.

Das unter den angeführten Umständen erhaltene wasserfreie Zinnoxydul erscheint nicht immer gleich; es kann bald schwarz und krystallinisch, bald braun und oft roth wie Mennige erhalten werden.

Ich werde mich begnügen, in dieser Abhandlung die Darstellung und die vorzüglichsten Eigenschaften dieser verschiedenen Zustände des Zinnoxyduls anzugeben.

Ich behalte mir vor, in einer besonderen Arbeit zu untersuchen, was die Ursache der Wasserentziehung sein kann, welche Metalloxydhydrate durch Alkali- und Salzlösungen erleiden.

Schwarzes Zinnoxydul.

Kocht man Zinnoxydulhydrat mit einer verdünnten Lösung von Kali und concentrirt diese Lösung bis zu einem angemessenen Grade, so wandelt sich der weisse Niederschlag von Zinnoxydulhydrat sofort in schwarze Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul um.

Geschieht der Wasserverlust schnell, so werden die Krystalle nicht gross; geht er aber langsam vor sich, so erhält man harte und glänzende Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul, welche ziemlich gross sind. Diese Krystallisationsweise eines Oxyds besitzt etwas Auffälliges, denn der krystallisirende Körper ändert nicht seinen Zustand; er ist amorph, und während er seine Unlöslichkeit behält, wandelt er sich in eine krystallinische Masse um.

Das Oxyd, dessen Bereitung ich eben anführte und dem ich den Namen *schwarzes Zinnoxydul* gebe, erleidet unter dem Einflusse der Wärme eine ziemlich merkwürdige Umwandlung; setzt

man es einer Temperatur von 250° aus, so decrepitirt es und vermehrt beträchtlich sein Volumen; seine Krystalle werden weit fortgeworfen und zerfallen in eine Menge kleiner olivenfarbener Blätter, die sich weich anfühlen; während des Decrepitirens ändert das Oxyd sein Gewicht nicht. Bekanntlich erleidet der Arragonit eine ähnliche Modification durch die Wärme.

Braunes Zinnoxydul.

Lässt man Zinnoxydulhydrat mit Ammoniak kochen, so erhält man, wie Chevreul gezeigt hat, ein in olivenfarbenen Blättchen krystallisirtes Oxyd, welches dem durch Decrepitation des schwarzen Oxyds erhaltenen gleicht. Ich werde mich nicht bei den Eigenschaften dieses Oxyds aufhalten, da sie allen Chemikern bekannt sind.

Rothes Zinnoxydul.

Schlägt man eine Lösung von Zinnoxydul durch Ammoniak in Ueberschuss nieder und erhitzt sie bis zum Sieden, so bildet sich, wie oben bemerkt, braunes Oxydul; nimmt man aber eine kleine Menge der Flüssigkeit, welche zu gleicher Zeit niedergeschlagenes Oxyd, Ammoniaksalz und überschüssiges Ammoniak enthält, und dampft sie schnell in einer kleinen Schale ein, so geht der weisse Niederschlag in einen sehr schönen mennigrothen Körper über.

Dieser Körper, der eine neue Modification des Zinnoxyduls ist, zeigt alle Reactionen des reinen Zinnoxyduls. Wird es stark mit einem harten Körper gerieben, so verwandelt es sich in braunes Zinnoxydul.

Bei Untersuchung der Art der Erzeugung dieses rothen Oxydes fand ich, dass es leicht erhalten wird, wenn man Zinnoxydul durch Ammoniak niederschlägt, diesen Niederschlag einige Secunden mit überschüssigem Ammoniak kocht, hierauf eine kleine Menge des Niederschlags nimmt und ihn langsam bei Gegenwart von Ammoniaksalz trocknet.

Wollte man eine grosse Menge Zinnoxydul und Salmiak anwenden, so würde man schwarzes Oxyd erhalten.

Bei diesem Versuche kann man anstatt des Salmiaks Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und andere lösliche Salze anwenden.

Dieses sind die wichtigsten Reactionen, welche das Zinnoxydul bei der Einwirkung von Kali zeigt. Ich habe ausserdem die Löslichkeit des Zinnoxyduls in Kalk- und Barytwasser bestimmt.

Man kann eine Lösung von Zinnoxydul in Kalkwasser ziemlich schnell abdampfen, ohne dass wasserfreies Oxydul niederfällt; bei einem gewissen Puncte aber trennt es sich vom Kalke.

Die Lösung von Zinnoxydul in Barytwasser behält beinahe dieselben Eigenschaften wie eine Lösung in Kali, und sie zersetzt sich unter denselben Umständen.

Die hauptsächlichste Thatsache also, welche ich in diesem Theile meiner Untersuchungen anführen will, ist die, dass sich das Zinnoxydul nur als Hydrat mit verdünnten alkalischen Lösungen verbindet und dass alle Körper, unter deren Einfluss es wasserfrei werden kann, zugleich seine Ausscheidung bedingen.

Ich komme nun zur Untersuchung der Zinnsäure.

Zinnsäure.

In einer vor mehreren Monaten veröffentlichten Abhandlung hatte ich die Darstellung von krystallisirten zinnsauren Salzen angegeben und noch überdiess angeführt, dass ich die Erklärung der zwei isomeren Zustände der Zinnsäure, die Berzelius entdeckt hat, gefunden zu haben glaubte.

Zu dieser Zeit schrieb mir Berzelius, dass Moberg die Resultate einer ausgezeichneten Arbeit über die Zinnsäure in lateinischer Sprache veröffentlicht habe, bei welcher er krystallisirte zinnsaure Salze erhielt.

Diese Abhandlung war in Frankreich ganz unbekannt, denn Berzelius, welcher uns durch seine Jahresberichte mit den Arbeiten im Auslande bekannt macht, hatte bis zu der Zeit, wo ich der Academie meine Mittheilung machte, noch nichts über Moberg's Arbeit veröffentlicht.

Es ist meine Absicht keineswegs, mit Moberg einen Prioritätsstreit über die Entdeckung der krystallisirten zinnsauren Salze zu beginnen; ich gebe im Gegentheile zu, dass mir Moberg bei diesem Theile meiner Untersuchungen zuvorgekommen ist, wie diess oft bei langwierigen Arbeiten vorfällt, und ich erkläre, dass die Priorität für Moberg hinreichend durch den Brief von Berzelius bestätigt ist.

Ich werde jedoch meine Arbeit veröffentlichen, indem ich mich sehr wenig bei der Zusammensetzung und den Eigenschaften der unlöslichen zinnsauren Salze aufhalten will, die Moberg sorgfältig studirt hat; ich will im Gegentheil die verschiedenen Fragen ausführlich prüfen, welche sich auf die zwei Modificationen der Zinnsäure beziehen, denn diese hat Moberg nicht untersucht.

Die Chemiker haben lange Zeit die zweite Verbindungsstufe des Zinns mit Sauerstoff als eine Base betrachtet, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen kann; Guyton-Morveau schlug jedoch vor, diesem Körper den Namen *Zinnsäure* zu geben, um seine Löslichkeit in den Alkalien anzudeuten. Chevreul bewies hierauf in einer Abhandlung, dass die zweite Oxydationsstufe des Zinns eine wirkliche Säure sei, wobei er anführte, dass dieser Körper auf den Farbstoff des Campecheholzes wie eine Säure reagire, während die andern Metalloxyde und selbst das Zinnoxydul sich in dieser Hinsicht wie Basen verhielten.

Später machte Berzelius über die Modificationen, welche die Zinnsäure zeigt, Beobachtungen vom höchsten Interesse, welche die Bemerkungen Gay-Lussac's veranlassten, deren Richtigkeit Berzelius anerkannte; endlich publicirte Graham 1835 in den Annalen von Liebig eine Notiz, in welcher er die zweite Oxydationsstufe des Zinns als eine Base ansieht, die sich mit verschiedenen Mengen Wasser verbinden und in diesen verschiedenen Hydratzuständen verschiedene Salze bilden kann. Graham meint hierauf, dass das Zinnoxyd als Base eben solche verschiedene Modificationen darbiete wie diejenigen, welche er bei seiner Arbeit über die Phosphorsäure untersucht habe.

Die Untersuchungen über die Zinnsäure unternahm ich hauptsächlich in der Absicht, die Ursache des Unterschiedes, welche die Zinnsäure in ihren Eigenschaften, je nach ihrer Darstellungsart zeigt, zu bestimmen, die Verbindungen, welche die zwei Modificationen der Zinnsäure mit den Basen bilden können, zu analysiren und die wahre Rolle, welche die Zinnsäure in den chemischen Verbindungen spielt, zu finden.

Ich habe oben schon angeführt, dass die Zinnsäure wegen ihrer Löslichkeit in den Alkalien und ihrer Wirkung auf das Hämatoxylin besonders von Chevreul als eine wirkliche Säure angesehen wurde. Einige Chemiker behaupten jedoch, dass

sich das Zinnoxyd mit Säuren verbinden und Salze bilden kann. Es fragt sich daher, ob man das Zinnoxyd als fähig betrachten muss, wechselsweise die Rolle einer Säure und einer Base spielen zu können. Diese Frage habe ich zuerst untersucht.

Ich nehme in jedem Falle an, dass das Zinnoxyd sich nicht mit Säuren zu verbinden scheint, um Zinnoxydsalze zu bilden, und dass das Zinnoxyd stets als eine wirkliche Säure betrachtet werden muss.

Ich werde nun hier die Gründe anführen, die mich zur Annahme dieser Ansicht bewogen.

Zuerst erinnere ich an die Wirkung der Zinnsäure auf das Hämatoxylin, in welchem Falle sie sich wie eine Säure verhält.

Prüft man hierauf nach und nach die Verbindungen des Zinnoxyds mit den Säuren, so findet man, dass keine dieser Verbindungen wie ein Salz betrachtet werden kann.

Man weiss, dass die Salpetersäure nur unbemerkbare Mengen Zinnsäure auflöst.

Was die Verbindung der Zinnsäure mit der Chlorwasserstoffsäure, d. h. was das Zinnchlorid betrifft, kann man es nicht mit dem Arsenik-, Schwefel-, Phosphor- und Antimonchlorid vergleichen, welche niemals als wahre Salze angesehen worden sind?

Ferner weiss man, dass sich die Zinnsäure mit der Schwefelsäure verbindet; aber diese Verbindung wird durch einige Secunden dauerndes Kochen gänzlich zu Zinnsäure und wiedergebildeter Schwefelsäure zersetzt. Man findet übrigens diese Eigenschaften bei den am besten charakterisirten Metallsäuren wieder; denn ich habe bei meinen Untersuchungen über die Antimonsäure, auf die ich später zurückkomme, gefunden, dass diese Säure in Schwefelsäure löslich ist; diese Verbindung bildet und zersetzt sich unter denselben Umständen, wie die Lösung der Zinnsäure in Schwefelsäure.

Endlich verbindet sich die Zinnsäure nicht mit organischen Säuren oder bildet wenigstens sehr wenig beständige Verbindungen, die alle völlig durch Wasser zersetzt werden.

Man sieht daher, dass, wenn man die Existenz von Zinnoxydsalzen annehmen wollte, man diese Verbindungen als sehr wenig beständig und sich in vieler Hinsicht von den eigentlichen Salzen entfernend ansehen müsste. Ich glaube daher, dass sich die Zinnsäure mit Säuren vereinigt, um nicht Salze, sondern Doppel-

säuren zu bilden, welche, wie alle Verbindungen dieser Art, wenig beständig sind. Die Verbindungen von Säuren mit einander kommen sehr häufig vor, und die völlige Zersetzung, welche diese Doppelsäuren durch Wasser erleiden, ist einigermaassen eine charakteristische Eigenschaft.

Endlich beweist, nach meiner Ansicht, ein Versuch auf ganz positive Art, dass das Zinnoxyd immer eine Säure ist, selbst wenn man es aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure erhält. Zersetzt man in der That Zinnchlorid durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron, so erhält man einen Niederschlag, der nicht Zinnoxyd, sondern zinnsaures Kali oder Natron ist, welche in diesem Falle in Wasser unlöslich sind, das eine Auflösung eines Kalisalzes enthält. Behandelt man im Gegentheil Zinnchlorid mit einem unlöslichen kohlensauren Salze, zum Beispiel mit kohlensaurem Kalk oder Baryt, so fällt Zinnsäure nieder, welche alle Eigenschaften einer Säure besitzt.

Ich glaube daher, dass man aus den angeführten Versuchen schliessen muss, dass das Zinnoxyd niemals als eine Base betrachtet werden kann, dass es stets in chemische Verbindungen eingeht, indem es die Rolle einer Säure spielt; die Versuche, die ich sogleich anführen werde, beweisen ferner, dass sich die Zinnsäure in allen ihren Verbindungen wie eine wirkliche Säure verhält. Uebrigens sieht man, dass ich bei der Zinnsäure zu ganz ähnlichen Schlüssen gelange, wie die sind, welche H. Rose aus seinen Untersuchungen über die Titansäure abgeleitet hat.

Berzelius hat in seiner Arbeit über die Zinnsäure nachgewiesen, dass diese Säure, je nach ihrer Bereitungsart, ganz verschiedene Eigenschaften zeige. Die Zinnsäure, durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, ist in vielen Hinsichten von der Säure verschieden, welche man durch Zersetzung des Zinnchlorids erhält; in der That kann die letztere Säure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wieder Zinnchlorid bilden, während sich die mit Salpetersäure erhaltene Zinnsäure allerdings auch mit Chlorwasserstoffsäure verbindet, aber eine Verbindung giebt, welche nicht die Eigenschaften des Zinnchlorids darbietet.

Da die Versuche von Berzelius über die zwei Modificationen der Zinnsäure, so wie die meinigen, zeigen, dass diese Säu-

ren ganz verschiedene Eigenschaften besitzen und dass sie Salze bilden, die nicht dieselbe Zusammensetzung haben, so hielt ich es für unvermeidlich, für diese zwei Säuren verschiedene Benennungen anzunehmen; ich habe daher der Verbindung von Zinn und Sauerstoff, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn erzeugt, den Namen *Metazinnsäure* gegeben, und für die Verbindung, welche durch Zersetzung des Zinnchlorids durch Kali entsteht und die, wie ich weiter unten zeigen werde, auch auf andere Weise erhalten werden kann, den Namen *Zinnsäure* beibehalten.

Ich glaube nicht, mich bei der Darstellung der Metazinnsäure, welche Allen bekannt ist, aufhalten zu müssen. Diese Säure fällt stets als Hydrat nieder; ich hielt es daher für wichtig, das Wasser der Metazinnsäure zu bestimmen; denn durch Prüfung der verschiedenen Hydrate der Phosphorsäure gelang es Graham, die sonderbaren Modificationen dieser Säure zu erklären; es war nun wahrscheinlich anzunehmen, dass zwischen den Modificationen der Phosphorsäure und denen der Zinnsäure eine Beziehung bestehe.

Bei der genauen Bestimmung der Wassermenge aber, welche eine Metallsäure enthält, stösst man auf Schwierigkeiten, die ich hier erwähnen muss.

Das Wasser ist in der That mit gewissen Metallsäuren nicht mit der Energie verbunden, welche die Hydrate der gewöhnlichen Säuren charakterisirt; so reicht oft z. B. eine geringe Temperaturerhöhung, selbst die Einwirkung des luftleeren Raumes hin, um ihnen das Wasser zu entziehen. Da die Hydrate stets mechanisch mit Wasser gemengt sind, welches man nur durch Wärme oder im luftleeren Raume entfernen kann, so wird es mitunter sehr schwer, ja oft unmöglich, das hygroskopische Wasser von dem Hydratwasser zu unterscheiden. In einem solchen Falle, glaube ich, ist nur ein Mittel anwendbar, nämlich das Hydrat in einem Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Ich bediente mich dieses Mittels, um das in dem Hydrat der Metazinnsäure enthaltene Wasser zu bestimmen, oder wenigstens diese Säure in einem constanten Hydratzustande zu erhalten. Ich erhielt bei meinen Versuchen folgende Resultate:

Erster Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,312
wasserfreie Säure	0,249
Wasser	0,063.

Hieraus ergeben sich 20,1 Proc. Wasser.

Zweiter Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,270
wasserfreie Säure	0,217
Wasser	0,053.

Hieraus 19,6 Proc. Wasser.

Dritter Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,192
wasserfreie Säure	0,154
Wasser	0,038.

Hieraus 19,7 Proc. Wasser.

Stellt man das Hydrat der Metazinnsäure durch SnO_2, 2 HO vor, so giebt die Theorie 19,39 Proc. Wasser. Dieses Resultat stimmt, wie man sieht, mit den eben angeführten Versuchen; übrigens muss die Säure nach der angewandten Trocknungsmethode stets einen geringen Ueberschuss von hygroskopischem Wasser zurückhalten.

Setzt man dieses Hydrat der Metazinnsäure einer Temperatur von 140 Grad oder der Einwirkung des luftleeren Raumes aus, so verliert es einen Theil seines Wassers; analysirt man es, sobald es nicht mehr an Gewicht verliert, so findet man folgende Zusammensetzung:

Erster Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,364
wasserfreie Säure	0,336
Wasser	0,028

oder 7,6 Proc. Wasser.

Zweiter Versuch.

Wasserhaltige Säure	1,175
wasserfreie Säure	1,078
Wasser	0,097.

Hieraus 8,2 Proc. Wasser.

Dritter Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,344
wasserfreie Säure	0,318
Wasser	0,026.

Hieraus 7,5 Proc. Wasser.

Vierter Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,307
wasserfreie Säure	0,282
Wasser	0,025.

Hieraus 8,1 Proc. Wasser.

Fünfter Versuch.

Wasserhaltige Säure	0,282
wasserfreie Säure	0,255
Wasser	0,027.

Hieraus 8,1 Proc. Wasser.

Stellt man die Metazinnsäure durch die oben angeführte Formel SnO_2, 2 HO vor, so würde man genöthigt sein, anzunehmen, dass die Säure einen Bruchtheil des Wasser-Aequivalents durch das Trocknen im luftleeren Raume oder bei 140° verliere.

Bezeichnet man im Gegentheil die wasserhaltige Metazinnsäure mit der Formel:

$$Sn_3O_6, 6HO,$$

so sieht man, dass diese Säure beim Trocknen 4 Aequivalente Wasser verliert und sich in eine Säure umwandelt, deren Formel

$$Sn_3O_6, 2HO$$

ist.

Die Theorie giebt für den Wasserverlust dieser Säure 7,4 Proc. Wasser, welches mit den angegebenen Analysen übereinstimmt.

Die Analyse der metazinnsauren Salze beweist übrigens, dass das Aequivalent der Metazinnsäure der Formel:

$$Sn_3O_6$$

entspricht, und bestätigt demnach die für die wasserhaltige Metazinnsäure vorgeschlagene Formel.

Löst man wasserhaltige Metazinnsäure in Kali oder Natron auf, so erhält man ein Salz, welches, durch eine Säure zersetzt,

einen Niederschlag von gallertartiger Metazinnsäure giebt, die einige Eigenschaften der Säure vor dem Auflösen besitzt; sie verbindet sich z. B. mit Chlorwasserstoffsäure und bildet eine Verbindung, die der ganz ähnlich ist, welche man durch Behandlung von wasserhaltiger Metazinnsäure mit Salzsäure erhält.

Jedoch unterscheidet sich die aus dem Kali- oder Natronsalze niedergeschlagene Metazinnsäure durch eine wichtige Eigenschaft von der in einem Alkali nicht gelöst gewesenen Säure; sie ist nämlich dadurch in allen Verhältnissen in Ammoniak löslich geworden, während die Säure vor ihrer Auflösung in den Alkalien in diesem Alkali völlig unlöslich war; diese zwei Modificationen der Metazinnsäure unterscheiden sich offenbar durch einen verschiedenen Wassergehalt von einander; denn trocknet man die in Ammoniak lösliche Metazinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so wird sie plötzlich unlöslich. Wird sie einige Zeit in Wasser gekocht, so verliert sie ihre Löslichkeit in Wasser; es war mir unmöglich, die von dieser Säure zurückgehaltene Wassermenge zu bestimmen; denn durch die Versuche, das hygroskopische Wasser zu entfernen, würde die Säure ihre Löslichkeit in Ammoniak verloren haben. Uebrigens bilden diese zwei Säuren mit den Basen Salze, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen.

Die Metazinnsäure löst sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in grosser Menge in derselben auf und erzeugt eine in Alkohol und in Wasser sehr lösliche Verbindung. Die wässerige Lösung wird durch Kochen zersetzt und lässt Metazinnsäure niederfallen. Ich habe das in dieser Säure enthaltene Wasser bestimmt und führe hier die Resultate der Analyse an.

Wasserhaltige Säure	0,270
wasserfreie Säure	0,217
Wasser	0,053.

Diess giebt 19,6 Proc. Wasser.

Man sieht, dass die in diesem Falle niedergefallene Säure ganz genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Säure vor der Auflösung in Schwefelsäure. Ich habe ausserdem gefunden, dass die Modification, welche man auf diese Art erhält, in Ammoniak unlöslich ist; die Metazinnsäure nimmt also nicht, wie wenn sie sich mit Basen verbindet, bei dem Auflösen in Säuren Wasser auf.

Metazinnsaure Salze.

Die Verbindungen von Metazinnsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich; die andern metazinnsauren Salze sind unlöslich.

Das metazinnsaure Kali, Natron und Ammoniak wird direct durch Auflösen der Metazinnsäure in den freien Basen erhalten; die andern Salze werden durch doppelte Zersetzung dargestellt.

Die löslichen metazinnsauren Salze krystallisiren nicht und werden von Alkohol niedergeschlagen. Ich stiess auf grosse Schwierigkeiten, um diese Salze in einem bestimmten Zustande zu erhalten und dadurch das Aequivalent der Metazinnsäure zu finden.

Ich glaubte jedoch, dass die Einwirkung des Alkohols auf das metazinnsaure Kali oder Natron zur Darstellung der neutralen Salze dienen könne; ich bereitete mir daher zuerst metazinnsaures Kali, indem ich Metazinnsäure, durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, in einer Lösung von Kali in reinem Alkohol, auflöste. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes wurde mit Alkohol behandelt; es entstand ein gummiartiger, zerfliesslicher Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen, hierauf schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und dann in den luftleeren Raum gebracht wurde.

Dieses Salz zeigte folgende Zusammensetzung:

Salz	0,410
Kali	0,058
Metazinnsäure	0,311.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kali	14,1
Säure	75,8
Wasser	20,1
	100,0.

Das Wasser wurde nicht direct bestimmt.

Bezeichnet man dieses Salz mit der Formel Sn_3O_6, KO, 3 HO, so giebt die Theorie 75,1 Metazinnsäure und 15,00 Proc. Kali.

Aus dieser Analyse sieht man, dass, wenn man dieses Salz als ein neutrales Salz betrachtet, die Menge Metazinnsäure, welche sich mit 1 Aequivalent Kali verbindet, durch die Formel:

$Sn_3 O_6$

ırgestellt werden muss; diess ist, wie man sich erinnern wird, ieselbe Menge Metazinnsäure, welche sich in der im luftleeren aume getrockneten Säure mit zwei Aequivalenten Wasser ver-ındet.

Um über das Aequivalent der Metazinnsäure einige Gewissεit zu haben, stellte ich saure metazinnsaure Salze dar, indem h das metazinnsaure Kali, dessen Zusammensetzung ich eben ıführte, in einer grossen Menge Wasser löste und diese Flüssigεit mit Alkohol behandelte.

Dieses so dargestellte Salz ist gelatinös, in Wasser löslich ad reagirt stark alkalisch; es verliert oft seine Löslichkeit, ılbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Um es zu analysiren, löste ich es in Wasser auf und schlug ie Metazinnsäure durch verdünnte Schwefelsäure nieder; damit le Schwefelsäure nicht etwa Spuren von Metazinnsäure aufgelöst alte, liess ich die Flüssigkeit einige Zeit sieden; das Gewicht es Niederschlags giebt die Menge der Metazinnsäure.

Das schwefelsaure Kali wurde mit den gewöhnlichen Vor-.chtsmaassregeln bestimmt; es war neutral und löste sich ohne ückstand in Wasser; es enthielt daher keine Metazinnsäure.

Die Analyse des metazinnsauren Kali's gab in 100 Theilen:

Metazinnsäure	82,6
Kali	8,7.

Stellt man dieses Salz durch die Formel:

$$2\,Sn_3 O_6,\ KO + H_5 O_5$$

or, so giebt die Theorie:

Metazinnsäure	82,9
Kali	8,7
Wasser	8,4
	100,0.

Nimmt man daher für das Aequivalent der Metazinnsäure die 'ormel:

$Sn_3 O_6$

n, so würde das Kalisalz, welches man durch Fällung eines neu-ralen metazinnsauren Salzes aus der Lösung in einer grossen *lenge Wasser, mit Alkohol* erhält, ein saures Salz sein.

Ich stellte auch saures metazinnsaures Natron dar, indem ich alle beim metazinnsauren Kali besprochenen Vorsichtsmaassregeln beobachtete; dieses Salz wurde auf dieselbe Art analysirt und gab die unten angeführten Resultate.

Da sich das metazinnsaure Natron beim Trocknen zersetzt und seine Löslichkeit verliert, so analysirte ich es im feuchten Zustande und begnügte mich, das Verhältniss der Metazinnsäure zum Natron zu bestimmen:

Metazinnsäure	0,328
Natron	0,022;

es verhält sich also die Metazinnsäure zum Natron wie 14,9 zu 1.

Ist die Formel des wasserfreien metazinnsauren Natrons $2Sn_3 O_6 + Na O$, so giebt die Rechnung das Verhältniss 14,3 : 1.

Es ist also das durch Alkohol niedergeschlagene Salz saures metazinnsaures Natron.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass die wasserfreie Metazinnsäure durch die Formel:

$$Sn_3 O_6$$

dargestellt werden kann und zum Aequivalent die Zahl 2805,87 hat.

Es würde zweckmässig sein, andere metazinnsaure Salze zu analysiren, um diese Sättigungscapacität zu prüfen und zu finden, ob die metazinnsauren Salze im wasserfreien Zustande erhalten werden können; ich stellte zu diesem Ende metazinnsauren Baryt und metazinnsaures Silberoxyd dar, indem ich Silber- und Barytlösungen mit metazinnsaurem Ammoniak niederschlug, welches durch Auflösen der oben beschriebenen löslichen Modification in Ammoniak erhalten wurde.

Ferner erhielt ich metazinnsauren Baryt und Strontian, indem ich Metazinnsäurehydrat mit Baryt- und Strontianwasser behandelte; ein Verfahren, welches Chevreul anwandte, um neutrale stearinsaure Salze von Baryt und Strontian zu erhalten. Ich habe viel Analysen dieser verschiedenen Salze angestellt, führe aber die Resultate derselben hier nicht an, da sie nicht mit einander übereinstimmen und daher zeigen, dass entweder bei der Darstellung, oder während des Waschens, diese Salze eine theilweise Zersetzung erleiden.

Zum Schluss der Untersuchung über die Metazinnsäure will ich noch eine sehr merkwürdige Eigenschaft der löslichen ...

sauren Salze erwähnen, die schon Berzelius angeführt hat und die ich oft bestätigt fand.

Diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen und werden unlöslich; hierbei wird die Base abgeschieden und man sieht während des Erhitzens sich Wasser entwickeln. Wird das geglühte Salz wieder mit Wasser behandelt, so zieht man Alkali aus und die unlöslich gewordene Metazinnsäure enthält nur Spuren der Basis.

Ich glaube, dass in der Chemie nur wenige Beispiele von Salzen vorkommen, die durch die Wärme eine Zersetzung erleiden, wobei nicht eins der Elemente der Verbindung seinen Zustand verändere.

In dem eben angeführten Falle bleibt das Kali bei der Metazinnsäure, und doch zersetzt sich das metazinnsaure Salz. Die Bildung von Kalihydrat beim Erhitzen des metazinnsaures Kali's verhinderte mich, direct die in diesem Salze enthaltene Menge Wasser zu bestimmen.

Einwirkung des Zinnchlorürs auf die Metazinnsäure.

Alle Chemiker, welche Metazinnsäure dargestellt haben, wissen, dass diese Säure oft eine orangegelbe Färbung zeigt; bis jetzt hatte man noch nicht die Ursache dieser Färbung ermittelt; man glaubte allgemein, dass die Metazinnsäure bald weiss, bald gelb vorkommen könne, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern. Die Versuche, welche ich anstellte, um die Ursache dieser Färbung zu finden, zeigten mir, dass sich die Metazinnsäure niemals gelb färbe, sobald sie nicht mit einem Zinnoxydulsalz in Berührung gekommen ist, welches auf dieselbe eine merkwürdige Einwirkung ausübt.

Bringt man in der That Metazinnsäure mit Zinnchlorür zusammen, so sieht man die Säure augenblicklich eine schöne orangegelbe Farbe annehmen; die Flüssigkeit wird stark sauer, und war Metazinnsäure im Ueberschuss vorhanden, so ist in der Flüssigkeit blos reine Chlorwasserstoffsäure enthalten.

Der so erhaltene gelbe Körper ist unlöslich in Wasser; bei 140 Grad in einem Strom von Stickstoff oder Kohlensäure getrocknet, verliert er sein Wasser und wird schwärzlich-braun; diese schwarze Verbindung kann man auch durch Behandlung von wasserfreier Metazinnsäure mit Zinnchlorür erhalten; bei Zutritt der Luft erhitzt, absorbirt er sofort Sauerstoff und wird weiss;

während er sich zu Metazinnsäure umwandelt; Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn ein, entwickelt rothe Dämpfe und wandelt ihn in Metazinnsäure um. Er löst sich in Kali und giebt damit eine gelbliche Flüssigkeit; aber beim Kochen entfärbt sich dieselbe; beim Abdampfen verhält sie sich wie ein Gemisch von metazinnsaurem Kali und in Kali gelöstem Zinnoxydul; bei einem gewissen Puncte der Concentration fällt metallisches Zinn daraus nieder.

Dieses gelbe Oxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure, wobei Zinnchlorür und eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Metazinnsäure entsteht, die nicht Zinnchlorid ist und die Berzelius bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metazinnsäure beschreibt.

Die Analyse zeigte, dass dieser Körper nur Zinn, Sauerstoff und Wasser enthalte. Man kann ihn daher als ein Oxyd betrachten, das zwischen dem Zinnoxydul und der Metazinnsäure steht; aber man darf dieses Zinnoxyd nicht mit dem Zinnoxyd verwechseln, welches die Formel:

$$Sn_2\,O_3$$

hat und das Fuchs bei der Behandlung von Zinnchlorür mit Eisenoxyd erhielt; dieses Oxyd ist fast weiss, während das eben beschriebene schön gelb ist.

Ich analysirte dieses gelbe Zinnoxyd, indem ich eine gewisse Menge desselben in einem trocknen Sauerstoffstrome glühte, wobei ich an die Röhre, welche das Oxyd enthielt, einen Apparat brachte, um das Wasser aufzufangen, und der durch die Gewichtszunahme das in der Verbindung enthaltene Wasser angab.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Oxyd	1,443
Wasser	0,138
absorbirter Sauerstoff	0,038.

Diess giebt 2,6 Proc. Sauerstoff
und 9,5 Proc. Wasser.

Nimmt man für dieses Oxyd die Formel:

$$Sn_3\,O_6,\ Sn\,O + 3\,HO$$

an, so erhält man nach der Theorie 2,5 Proc. absorbirten Sauerstoff und 8,4 Proc. Wasser.

Diese Verbindung kann demnach als metazinnsaures Zinnoxy*dul angesehen* werden. Man weiss, dass die Metallsäuren sich oft

mit den Oxyden desselben Metalles verbinden, um Körper zu bilden, die entweder als besondere Oxyde oder als binäre, den Salzen analoge Verbindungen betrachtet werden können; diese letztere Hypothese, welche allgemein angenommen ist, erlaubt, sich von der geringen Menge Sauerstoff, den diese Oxyde beim Erhitzen an der Luft oder bei der Behandlung mit oxydirenden Körpern aufnehmen, Rechenschaft zu geben.

Das metazinnsaure Zinnoxydul bildet sich mit einer solchen Leichtigkeit, wenn man Metazinnsäure mit Zinnchlorür behandelt, dass ich die Färbung der Metazinnsäure unter diesen Umständen als eins der besten Kennzeichen des Zinns halte, welches z. B. gestattet, sofort Metazinnsäure und Antimonsäure zu unterscheiden. Es bedarf nur einer Spur Zinnchlorür, um eine grosse Menge Metazinnsäure gelb zu färben; dieses beweist, dass das metazinnsaure Zinnoxydul ein sehr intensives färbendes Vermögen besitzt.

Das gelbe Zinnoxyd, das ich eben beschrieben habe und dem ich den Namen *metazinnsaures Zinnoxydul* gebe, kann an die Seite des molybdänsauren Molybdänoxyds (blaues Oxyd), des wolframsauren Wolframoxyds (blaues Oxyd), des chromsauren Chromoxyds etc. gestellt werden.

Das metazinnsaure Zinnoxydul hält oft mit Hartnäckigkeit Spuren von Zinnchlorür zurück, welche man ihm nur durch langes Kochen mit Wasser entziehen kann. Ich habe mich überzeugt, dass es nach hinlänglichem Waschen mit siedendem Wasser kein Chlor mehr enthielt. Man kann übrigens metazinnsaures Zinnoxydul erhalten, wenn man Zinnoxydulhydrat bei Zutritt der Luft langsam erhitzt; es ist aber in diesem Falle niemals rein.

Ich glaube, dass die Metazinnsäure und das Zinnoxydul sich in mehrern Verhältnissen verbinden können; die eben angeführte Verbindung ist mir jedoch bei meiner Untersuchung am häufigsten vorgekommen.

Zinnsäure.

Die Zinnsäure ist die Modification der Metazinnsäure, welche Berzelius bei der Zersetzung des Zinnchlorids mit einem Alkali erhielt.

Ich stelle die Zinnsäure durch Behandlung des Zinnchlorids mit kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt dar; die Säure fällt gelatinös nieder und lässt sich ziemlich schnell auf einem Filter auswaschen.

Die Zinnsäure löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und bildet wieder Zinnchlorid, wie Berzelius gezeigt hat; sie ist löslich in Schwefelsäure, selbst wenn diese verdünnt ist; durch Kochen wird diese Lösung zersetzt und Zinnsäure völlig ausgeschieden.

Ich habe das Hydratwasser der Zinnsäure bestimmt, indem ich eine Säure analysirte, die bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft getrocknet wurde, bis sie nichts mehr am Gewicht verlor.

Ich erhielt folgende Zahlen:

Säurehydrat	0,310
wasserfreie Säure	0,240
Wasser	0,070,

d. i. 22,5 Proc. Wasser.

Nimmt man für diese Säure die Formel:

$$Sn_3 O_6 + 7 HO$$

an, so giebt die Theorie 21,9 Proc. Wasser.

Diese Bestimmung kann nicht sehr genau sein, da die Säure möglicher Weise beim Trocknen einen Theil des Hydratwassers verloren haben konnte. In diesem Zustande ist übrigens die Zinnsäure in Kali und Natron in der Kälte löslich, während sie sich in Ammoniak nicht löst.

Wird Zinnsäure im luftleeren Raum oder auch bei 140 Grad getrocknet, so wandelt sie sich zu Metazinnsäure um, verliert 5 Aequivalente Wasser und enthält nur noch 7,4 Proc. Wasser; sie bildet nun nicht mehr bei der Behandlung mit Salzsäure Zinnchlorid und gleicht in jeder Hinsicht der unter diesen Umständen getrockneten Metazinnsäure.

Das Zinnchlorür wandelt die Zinnsäure in einen gelben Körper um, der grosse Aehnlichkeit mit dem durch Metazinnsäure erhaltenen besitzt.

Löst man Zinnsäure in einem Alkali und zersetzt das Salz durch eine Säure, so erhält man eine Zinnsäure, die in Ammoniak löslich ist, während sie vor der Auflösung in Alkali, in Ammoniak unlöslich war. Diese Säure verliert ihre Löslichkeit in Ammoniak durch Trocknen, oder auch durch blosses Kochen mit Wasser während einiger Minuten. Diese Modification der Zinnsäure erinnert an die, welche die Metazinnsäure unter denselben Umständen erleidet.

Zinnsaure Salze.

Die zinnsauren Salze unterscheiden sich wesentlich von den metazinnsauren Salzen; ich habe bereits angeführt, dass das metazinnsaure Kali und Natron stets gelatinös und unkrystallisirbar ist, während die löslichen zinnsauren Salze sehr leicht krystallisiren.

Zinnsaures Kali. Zinnsaures Kali erhält man, wenn man Zinnsäure, die durch Zersetzung des Zinnchlorids mit kohlensaurem Kalk dargestellt wurde, in Kali auflöst. Man muss hierbei einen Ueberschuss von Kali anwenden; concentrirt man die Flüssigkeit, so erhält man sehr schöne Krystalle von zinnsaurem Kali.

Man kann zinnsaures Kali auch leicht durch folgendes Verfahren darstellen. Die Analyse des Zinnsäurehydrats zeigte, dass sich diese Säure von der Metazinnsäure nur durch den Wassergehalt unterscheide; es war daher anzunehmen, dass die zinnsauren Salze von den metazinnsauren Salzen nur durch ein gewisses Verhältniss von Basis verschieden seien. Ich glaubte demnach zinnsaures Kali darstellen zu können, wenn ich metazinnsaures Kali mit einem Ueberschuss von Kali glühte; ich löste Metazinnsäure, durch Salpetersäure erhalten, in Kali und glühte dieses Salz mit einem grossen Ueberschuss von Kali in einem Silbertiegel, wobei ich nicht die Dunkelrothglühhitze überstieg. Ich erhielt eine krystallinische Masse, die, mit Wasser behandelt, beim Abdampfen schöne Krystalle von zinnsaurem Kali gab. Man sieht, dass die Metazinnsäure bei diesem Versuche zu Zinnsäure umgebildet ist, wenn man dieses Salz durch Schwefelsäure zersetzt; man schlägt gelatinöse Säure nieder, welche sich sofort in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst und Zinnchlorid bildet.

Die Metazinnsäure kann also unter dem Einfluss von Basen eine ähnliche Modification erleiden, wie die Metaphosphorsäure unter denselben Umständen; man weiss in der That, dass Metaphosphorsäure, mit einem Ueberschuss von Kali geglüht, sich zu Phosphorsäure umwandelt, welche sich von der erstern Säure nur durch den Wassergehalt im isolirten Zustande und durch den Gehalt an Basen in den neutralen Salzen unterscheidet. Die Metazinnsäure wandelt sich beim Glühen mit Basen auch zu einer neuen Säure um, die sich von den erstern nur durch die Sättigungscapacität unterscheidet.

Bei der Einwirkung der Wärme auf metazinnsaures Kali erwähnte ich, dass dieses Salz zersetzt und die Säure frei würde; es

ist augenscheinlich, dass, nach dem hier Angeführten, das Salz nicht würde zersetzt werden, wenn es mit einem Ueberschuss von Basis geglüht worden wäre.

Das zinnsaure Kali ist weiss, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; es krystallisirt in schiefen, rhomboëdrischen, durchscheinenden Prismen, die nur sehr langsam Wasser aus der Luft anziehen*). Das metazinnsaure Kali schmeckt kaustisch. Es reagirt sehr alkalisch. Das Wasser scheint es mit der Zeit in Kali und metazinnsaures Kali, welches gelatinös wird, zu zersetzen; aus seiner Lösung wird es fast durch alle löslichen Salze niedergeschlagen; so bewirken Ammoniak-, Natron-, Kalisalze im zinnsauren Kali einen gelatinösen Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist, welches ein anderes Salz gelöst enthält, sich aber in reinem Wasser löst. Die Unmöglichkeit, diesen Niederschlag zu waschen, ohne ihn aufzulösen, hinderte mich, ihn zu analysiren; übrigens werden alle löslichen zinnsauren und metazinnsauren Salze durch Kali-, Natron- und Ammoniaksalze gefällt: diese merkwürdige Eigenschaft kann sogar dienen, diese Classe von Salzen zu charakterisiren.

Das zinnsaure Kali wurde analysirt, indem die Zinnsäure durch Schwefelsäure in einer siedenden Lösung gefällt, diese Säure gewogen und hierauf das schwefelsaure Kali abgedampft, geglüht und gewogen wurde.

Ich werde nun das Resultat meiner Analysen anführen.

Erste Analyse.

Salz	0,454
Säure	0,215
Kali	0,138.

Hieraus ergiebt sich:

Säure	47,3
Kali	30,3
Wasser	22,4
	100,0.

*) Ich werde in dieser Abhandlung nur wenig über die Krystallformen der durch Metallsäuren gebildeten Salze anführen, da de la Provostaye sie in einer speciellen Arbeit genau bestimmen wird.

Zweite Analyse.

Salz	0,422
Säure	0,201
Kali	0,126.

Hieraus ergiebt sich:

Säure	47,5
Kali	29,8
Wasser	22,7
	100,0.

Dritte Analyse.

Salz	0,460
Säure	0,218

Kali verloren.

Hieraus ergiebt sich:

Säure 47,4 Proc.

Diese Analysen führen zu der Formel:

$$Sn\,O_2\,KO,\ 4\,HO.$$

Die Theorie würde geben:

Kali	29,9
Säure	47,4
Wasser	22,7
	100,0.

Um die Reactionen, welche die Zinnsäure zeigt, mit den von Graham in seiner Arbeit über die Phosphorsäure angegebenen in Einklang zu bringen, könnte man, indem man die vorhergehende Formel verdreifacht, durch folgende Formel das zinnsaure Kali darstellen:

$$Sn_3\,O_6,\ 3\,KO + 12\,(HO).$$

Die Zinnsäure, der Phosphorsäure analog, würde also eine dreibasische Säure sein, und die Metazinnsäure wie die Metaphosphorsäure eine einbasische.

Die Säure, welche ich durch Trocknen der Metazinnsäure im luftleeren Raume erhielt und welche die Formel:

$$Sn_3\,O_6,\ 2\,HO$$

hatte, würde demnach die Pyrozinnsäure sein.

Um die Analogie der Zinnsäure mit der Phosphorsäure zu vervollständigen, musste man Salze finden, welche zur Formel:

$$Sn_3O_6, 2MO$$

hätten und pyrozinnsaure Salze sein würden.

Wird das zinnsaure Kali der Temperatur des Rothglühens ausgesetzt, so giebt es einen Theil des Wassers ab, indem es 17 Proc. Wasser verliert; es wandelt sich in eine weisse pulverige Masse um, welche sich schwer in kaltem Wasser löst, von siedendem Wasser aber gelöst wird. Wird das zinnsaure Kali längere Zeit geglüht, so wird ein Theil des Kali's frei und das Salz wandelt sich in metazinnsaures Kali um.

Es bedarf übrigens einer ziemlich hohen Temperatur, um dem zinnsauren Kali das Wasser zu entziehen; denn ich habe mich überzeugt, dass dieses Salz das Gewicht nicht bemerklich verändert, wenn man es einer Temperatur von 140° aussetzt.

Zinnsaures Natron.

Das zinnsaure Natron bildet sich wie das zinnsaure Kali, entweder durch Auflösen von Zinnsäure, die durch ein unlösliches kohlensaures Salz aus Zinnchlorid gefällt ist, in einem Ueberschuss von Natron, oder durch Glühen von Metazinnsäure mit überschüssigem Natron in einem Silbertiegel. Im letztern Falle erhält man eine krystallinische Masse, die sich völlig in Wasser löst; man kann dieses Salz leicht vom überschüssigen Natron befreien, mit welchem es immer gemengt ist, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt; das zinnsaure Natron, welches in der Wärme weniger löslich ist als in der Kälte, fällt nieder. Löst man das so erhaltene zinnsaure Natron in Wasser und lässt es langsam krystallisiren, so erhält man sehr schöne Krystalle von zinnsaurem Natron.

Dieses Salz ist weiss, löslich in Wasser, in der Kälte viel löslicher als in der Wärme; es krystallisirt in hexagonalen Tafeln; es ist unlöslich in Alkohol und reagirt stark alkalisch; es gleicht in seinen andern Eigenschaften dem zinnsauren Kali.

Ich habe es analysirt und wandte dabei die beim Kalisalz erwähnte Methode an.

Ich erhielt folgende Resultate:

Salz	0,515
Säure	0,272
Natron	0,113.

Hieraus ergiebt sich:

Säure	52,8
Natron	21,9
Wasser	25,3
	100,0.

Stellt man dieses Salz durch die Formel:

$$SnO_2, NaO + 4HO$$
$$\text{oder } 3(SnO_2, NaO, 4HO)$$

vor, so giebt die Berechnung:

Säure	52,8
Natron	22,0
Wasser	25,2
	100,0.

Aus dieser Analyse sieht man, dass die Zusammensetzung des zinnsauren Natrons genau der des zinnsauren Kali's entspricht. Das Natronsalz verhält sich, der Wärme ausgesetzt, in allen Puncten wie das Kalisalz.

Zinnsaures Kali und Natron geben mit Metalllösungen Niederschläge, die als unlösliche zinnsaure Salze angesehen werden müssen, welche den löslichen Salzen, von denen sie gebildet worden, entsprechen.

Diess sind die neuen Thatsachen, die ich über die Zinnsäure bekannt zu machen hatte.

Sie vervollständigen, glaube ich, die Geschichte dieser Säure und werden die Puncte, die bis jetzt dunkel geblieben waren, aufklären.

Sie beweisen in der That, dass die zwei von Berzelius entdeckten Modificationen der Zinnsäure zwei unterschiedene Säuren ausmachen, die, um neutrale Salze zu bilden, verschiedene Mengen Basis aufnehmen.

Diese Versuche stellen ausserdem eine merkwürdige Analogie zwischen der Zinnsäure und Phosphorsäure auf, denn die den phosphorsauren Salzen ähnlichen zinnsauren Salze haben zur allgemeinen Formel:

$$Sn_3O_6, 3MO,$$

und die metazinnsauren Salze, welche den metaphosphorsauren Salzen entsprechen, werden durch die Formel:

$$Sn_3\,O_6,\ MO$$

vorgestellt.

Dieser Unterschied in der Sättigungscapacität zweier Säuren erklärt hinreichend die von Berzelius aufgestellten verschiedenen Eigenschaften. Diese in der Geschichte der Zinnsäure so wichtige Frage wünschte ich überhaupt in dieser Arbeit abzuhandeln.

Blei.

Zahlreiche Erfahrungen nähern bekanntlich das Blei dem Zinn; neue Thatsachen, die ich jetzt bekannt machen will, werden von der Art sein, diese Aehnlichkeit noch augenscheinlicher zu machen.

Indem ich das Bleioxyd unter dieselben Bedingungen wie das Zinnoxydul stellte, fand ich, dass es beim Zusammentreffen mit den Alkalien Reactionen zeigte, welche in jeder Hinsicht an die beim Zinnoxydul beschriebenen erinnern.

Obgleich diese Reactionen schon theilweise den Chemikern bekannt sind, so will ich sie doch hier anführen, weil sie neues Interesse gewähren, wenn man sie mit den beim Zinnoxydul gefundenen vergleicht.

Man weiss, dass das Bleioxydhydrat sich in Kali-, Kalk-, Natron- und Barytlösungen auflöst, und dass beim Abdampfen der Flüssigkeit das Bleioxyd wie das Zinnoxyd wasserfrei und krystallisirt niederfällt; es hat in diesem Falle eine grünlich-braune Farbe; wird es geglüht, so verändert es wie das Zinnoxydul seine Farbe, verliert aber nichts an Gewicht und wird schön gelb.

Durch Reiben nimmt das wasserfreie Bleioxyd die Farbe der Bleiglätte an.

Das wasserfreie Bleioxyd ist in Kali löslich; aber hierbei ist nur eine Lösung von Bleioxyd in Kali gebildet; denn erhitzt man sie, so fällt beim Erkalten wasserfreies Bleioxyd nieder, welches, wie Klaproth und neuerlich Mitscherlich bemerkt haben, oft eine schön rosenrothe Färbung annimmt.

Das Bleioxydhydrat kann wie das Zinnoxydul unter dem Einflusse der Alkalien sein Wasser verlieren, ohne aufgelöst zu werden; kocht man nämlich Bleioxydhydrat mit verdünnter Kalilauge,

so sieht man bald den weissen Niederschlag des Hydrats sich in Krystalle von wasserfreiem Bleioxyd umwandeln. Es kann also das Bleioxyd wie das Zinnoxydul krystallisiren, ohne aufgelöst gewesen zu sein.

Das Ammoniak entreisst dem Bleioxyd das Wasser, wie Payen gezeigt hat.

Das Bleioxydhydrat kann auch unter dem Einflusse alkalischer Lösungen sein Wasser verlieren.

Diese sonderbare Beziehung zwischen dem Bleioxyd und Zinnoxydul sieht man in den andern Sauerstoffverbindungen des Bleies wiederkehren.

Ich will zuerst bemerken, dass die Mennige, welche von allen Chemikern als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleiüberoxyd betrachtet wird, sich an die Seite des metazinnsauren Zinnoxyduls, von dem ich oben gesprochen habe, stellen lässt.

Diese Analogie zwischen dem Zinnoxydul und dem Bleioxyd liess mich glauben, dass das Bleiüberoxyd, welches seiner Zusammensetzung nach der Zinnsäure entspricht, wie diese sich mit den Alkalien verbinden und die Rolle einer Säure spielen könne; der Versuch bestätigte meine Vermuthung; denn ich konnte nicht nur Bleiüberoxyd mit den Alkalien verbinden, sondern ich erhielt auch vollkommen krystallisirte Salze, die durch die Verbindung des Bleisuperoxyds mit den Basen entstanden sind.

Bleisäure.

Da die mit dem Bleiüberoxyd angestellten Versuche zeigen, dass dieser Körper, der bis jetzt als ein indifferentes Oxyd angesehen wurde, sich mit den Alkalien verbinden und wirkliche Salze bilden kann, so glaubte ich dem Bleiüberoxyd den Namen *Bleisäure* geben zu müssen. Um den Beweis zu liefern, dass das Bleiüberoxyd eine Säure sei, versuchte ich krystallisirbare Verbindungen der Bleisäure mit den Alkalien darzustellen.

Ich will hier die Eigenschaften des bleisauren Kali's anführen. Die Bildung dieses Salzes lässt, nach meiner Ansicht, keinen Zweifel über die sauren Eigenschaften des Bleisuperoxyds.

Bleisaures Kali. Es ist unmöglich, durch Erhitzen von Bleisäure mit einer verdünnten Kalilauge bleisaures Kali zu bilden, weil dieses Salz nur in einer sehr alkalischen Flüssigkeit beständig ist. *Um es darzustellen*, muss man daher ein Gemisch von

Kali mit wenig Wasser und Bleisäure in einen Silbertiegel bringen und längere Zeit darin kochen; die Bleisäure verschwindet und verbindet sich mit dem Kali. Behandelt man hierauf die Masse mit wenig Wasser und dampft die Flüssigkeit langsam ein, so schiessen schöne durchscheinende Krystalle von bleisaurem Kali an.

Dieses Salz ist weiss, krystallisirt in Rhomboëdern; es ist sehr zerfliesslich; es löst sich in einer alkalischen Flüssigkeit, ohne sich zu zersetzen, erzeugt aber mit reinem Wasser eine braune Flüssigkeit, die saures bleisaures Kali enthält und Bleisäurehydrat fallen lässt.

Bei erhöhter Temperatur zersetzt es sich, verliert sein Wasser und entwickelt hierauf Sauerstoff.

Es zeigte folgende Zusammensetzung:

Bleisaures Kali	0,397
Bleisäure	0,241
Kali	0,090.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Säure	60,7
Kali	24,9
Wasser	14,4
	100,0.

Nimmt man für dieses Salz die Formel:

$$PbO_2, KO, 3HO$$

an, so erhält man:

Säure	60,0
Kali	25,3
Wasser	14,7
	100,0.

Betrachtet man dieses Salz als ein neutrales bleisaures Salz, so sieht man, dass sich in den bleisauren Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basis verhält wie 2 : 1.

Bleisaures Natron. Dieses Salz entsteht wie das Kalisalz, indem man Bleisäure mit Natron in einem Silbertiegel erhitzt; das bleisaure Natron ist nur in Wasser weniger löslich; wenn es mit Wasser behandelt wird, so wird es zuerst gelb und bald gänzlich braun.

Die unlöslichen bleisauren Salze kann man leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Bleioxyd mit der anzuwendenden Basis erhalten.

So erhält man leicht bleisauren Kalk oder Baryt, indem man Gemische von Bleiglätte mit diesen Basen glüht; in diesem Falle geschieht die Höheroxydirung des Bleioxyds sehr schnell.

Die Constitution der Mennige ist durch die Arbeiten von Dumas und Berzelius jetzt vollkommen entschieden; man weiss, dass dieser Körper als bleisaures Bleioxyd, welches bald neutral, bald basisch ist, betrachtet werden muss.

Es schien mir interessant, Mennige durch doppelte Zersetzung darzustellen. Ich löste zu diesem Zwecke Bleiglätte in concentrirtem Kali auf und schlug diese Flüssigkeit mit einem bleisauren Alkali nieder; es entstand sofort ein bedeutender gelber Niederschlag von Mennigehydrat.

Dieser Körper wandelt sich durch schwaches Trocknen in wasserfreie Mennige von sehr schön rother Farbe um. Die wasserhaltige Mennige verliert ihr Wasser, sobald man sie mit concentrirter Kalilauge zusammenbringt.

Die Bildung von Mennige durch doppelte Zersetzung erklärt eine Thatsache, der man oft bei der Darstellung von bleisaurem Kali begegnet; ich erwähnte oben, dass man, um bleisaures Kali darzustellen, Bleisäure mit einer concentrirten Lösung von Kali erhitzen müsse; hierbei bildet sich immer eine gewisse Menge Bleioxyd, die sich mit Kali verbindet und die beim Abdampfen der Flüssigkeit, indem sie auf das bleisaure Kali reagirt, erst wasserhaltige, dann wasserfreie Mennige erzeugt.

Alle in Kali löslichen Oxyde können mit dem bleisauren Kali unlösliche bleisaure Salze bilden.

Aus meiner Untersuchung des Bleisuperoxyds geht hervor, dass dieser Körper, der allgemein als ein indifferentes Oxyd angesehen wurde, sich mit einer grossen Anzahl Basen verbinden und die Rolle einer Metallsäure spielen kann. Alle Chemiker betrachteten die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd; die Wissenschaft bietet eine grosse Anzahl Beispiele von Verbindungen zweier Metalloxyde dar, aber man kannte keinen Versuch, der das Bleiüberoxyd als eine Metallsäure betrachten liess, und ich glaube diesen Punct ausser Zweifel gesetzt zu haben.

Wismuth.

Das Wismuthoxyd verbindet sich nicht mit den Alkalien; kocht man aber Wismuthoxydhydrat in einer Alkalilösung, so verliert es sofort sein Wasser und wird gelb; betrachtet man es in diesem Zustande unter der Loupe, so erkennt man, dass es in feinen, glänzenden, kleinen Nadeln krystallisirt ist.

Das Wismuthoxyd kann also, wie die Oxyde des Zinks, Chroms, Zinns, unter dem Einfluss von Alkalien sein Wasser verlieren; ich fand, dass die Wasserentziehung bei diesem Oxyde schwieriger ist als bei den angeführten Oxyden.

Ueber die Formeln, welche die Sauerstoffverbindungen des Wismuths vorstellen, ist man noch nicht völlig in Gewissheit.

Einige Chemiker reihen die Wismuthoxyde an die Eisen-, Kobalt-, Nickeloxyde etc. an, nehmen als Aequivalent des Wismuths die Zahl 886,92 an und stellen die zwei Oxyde des Wismuths durch folgende Formeln dar:

$$Bi\,O \text{ und } Bi_2\,O_3.$$

Andere, indem sie sich auf die Versuche von Jacquelain über die Wismuthverbindungen, auf den Isomorphismus des Schwefel- und Chlorwismuths mit dem Schwefel- und Chlorantimon und endlich auf die von Regnault neuerlich bestimmte specifische Wärme des Wismuths und seiner Verbindungen stützen, stellen das Aequivalent durch die Zahl 1330 vor und geben den Oxyden des Wismuths die Formeln:

$$Bi_2\,O_3 \text{ und } Bi_2\,O_4.$$

Da sich das Wismuthüberoxyd in der Hitze zu Wismuthoxyd umwandelt, indem es Sauerstoff entwickelt, so ist es offenbar, dass die genaue Bestimmung des Verlustes an Sauerstoff, den das Wismuthüberoxyd erleidet, indem es in Oxyd übergeht, das Verhältniss des Sauerstoffes in den beiden Wismuthoxyden angeben muss und dadurch die Frage gelöst werde.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der Alkalien auf das Wismuthoxyd gelang es mir, völlig reines Wismuthüberoxyd darzustellen.

Bekanntlich hatte Jacquelain, als er die Einwirkung des Kali's auf Wismuthoxyd untersuchte, eine braune Verbindung erhalten, die er als wismuthsaures Kali ansah; er fand, dass die Wismuthsäure die Formel:

$$Bi_2\,O_4$$

ıbe. Es gelang ihm aber nicht, die Wismuthsäure im freien Zu-
ande zu erhalten, sondern als er versuchte, das Kali durch Be-
ındlung mit einer Säure aus dem wismuthsauren Salz auszuzie-
ın, so zersetzte sich sofort die in dem Salze enthaltene Wis-
uthsäure in Wismuthsalz und Sauerstoff.

Meine Versuche über die Wismuthsäure bestätigen vollkom-
en die von Jacquelain; nur gelang es mir, die Wismuth-
ure in völlig reinem Zustande zu erhalten.

Glüht man Wismuthoxyd mit Kali in einem Silbertiegel, so
ird Sauerstoff absorbirt, die Masse färbt sich und es ist eine
erbindung gebildet, die ich mit Jacquelain als wismuthsau-
s Kali betrachte; dieses Salz zersetzte sich bei Jacquelain's
ersuchen bei der Einwirkung von Säuren und entwickelte
ıuerstoff.

Anstatt das Glühen zu unterbrechen, sobald das wismuthsaure
ılz gebildet ist, setzte ich es noch einige Minuten fort. Hierauf
handelte ich das Salz mit Wasser und kochte es so lange, bis
ıs anfangs gelbe wismuthsaure Salz völlig braun geworden war.

Man kann sich leicht von dem Vorgang Rechenschaft geben:
ıs wismuthsaure Salz wird während des Kochens zersetzt; die
'ismuthsäure verliert bei Gegenwart einer alkalischen Flüssig-
it ihr Wasser und fällt wasserfrei nieder.

Das Wismuthsäurehydrat, welches beim Austritt aus dem Salz
icht zersetzbar durch Säuren war, wird völlig beständig, sobald
an sie im wasserfreien Zustande durch folgendes Verfahren nie-
ergeschlagen hat. Man kann sie dann, zuerst mit verdünnter,
ınn mit concentrirter Salpetersäure aussüssen.

Die Modification der Versuche Jacquelain's besteht also
ırin, dass ich das Gemenge von Kali und Wismuthoxyd längere
eit glühte und hiernach das wismuthsaure Salz vor der Behand-
ıng mit einer Säure in alkalischem Wasser kochte.

Ich zersetzte, mit einem Wort, das wismuthsaure Salz mit ei-
em Alkali, anstatt es mit einer Säure zu zerlegen.

Wismuthsäure.

Dieser Körper ist braun und gleicht der Bleisäure; er ist un-
slich in Wasser, zersetzt sich in der Wärme in Sauerstoff und
Vismuthoxyd; concentrirte Säuren bilden mit ihm Wismuthoxyd-
ılze und entwickeln Sauerstoff. Mit Chlorwasserstoffsäure er-

zeugt er Chlor und Chlorwismuth. Er löst sich in geschmolzenem Kali und giebt damit eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit, die durch Wasser in unlösliches gelbes wismuthsaures Kali zersetzt wird.

Die Analyse der Wismuthsäure wurde durch Bestimmung des durch Wärme entwickelten Sauerstoffes ausgeführt.

Ich erhielt folgende Resultate:

Erster Versuch.

Wismuthsäure	1,090
Sauerstoff	0,034.

Diess giebt 3,12 Proc. Sauerstoff.

Zweiter Versuch.

Säure	1,478
Sauerstoff	0,04576.

Diess giebt 3,1 Proc. Sauerstoff.

Dritter Versuch.

Säure	1,610
Sauerstoff	0,0529.

Diess giebt 3,2 Proc. Sauerstoff.

Bezeichnet man die Wismuthsäure mit $Bi_2\ O_4$ und nimmt man an, dass sich diese Säure in der Wärme zu $Bi_2\ O_3$ umwandle, so giebt die Theorie einen Verlust von 3,26 Proc. Sauerstoff. Stellt man im Gegentheil das Wismuthoxyd durch Bi O vor und die Wismuthsäure durch $Bi_2\ O_3$, wobei man für das Aequivalent des Wismuths die Zahl 886,92 annimmt, so müsste der Verlust an Sauerstoff 4,8 Proc. betragen.

Man sieht demnach aus diesen Analysen, dass die Wismuthsäure in der Wärme den vierten Theil des darin enthaltenen Sauerstoffes abgiebt, und dass, wenn man das Wismuthoxyd durch

$$Bi_2\ O_3$$

vorstellt, die Wismuthsäure

$$Bi_2\ O_4$$

wird. Meine Versuche bestimmen daher das Aequivalent des Wismuths und die Oxydationsstufen dieses Metalles.

Antimon.

Man nimmt allgemein an, dass sich die drei Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff mit den Alkalien verbinden können. Da aber diese Verbindungen bis jetzt wenig untersucht sind, so

glaubte ich, dass es interessant sei, das Studium derselben wieder anzufangen.

Antimonoxyd.

Das wasserhaltige Antimonoxyd kann sich mit Basen verbinden; denn fällt man Antimonchlorür mit kohlensaurem Kali, so erhält man einen Niederschlag, der sich leicht in den Alkalien löst.

Die Auflösung des Antimonoxyds in Kali zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit der, welche Blei-, Zinn- und Chromoxyd bilden; sie wird unter denselben Umständen zersetzt; wenn man sie abdampft, sei es selbst im luftleeren Raume, so scheiden sich Krystalle von Antimonoxyd aus.

Kocht man Antimonoxydhydrat mit einer Auflösung eines Alkali's, so wird es wasserfrei und verwandelt sich, wie Mitscherlich gezeigt hat, in krystallinische Nadeln von Antimonoxyd.

Das wasserfreie Antimonoxyd löst sich, wie das Bleioxyd, in Kali und kann daraus krystallisiren. Schmilzt man in einem Silbertiegel ein Gemisch von Kali und Antimonoxyd, so löst sich dieses auf und krystallisirt beim Erkalten in langen weissen Nadeln, die Kali enthalten und beim Behandeln mit Wasser zerfallen.

Glüht man ein Gemenge von Kali und Antimonoxyd an der Luft, so wird Sauerstoff absorbirt, und das Antimonoxyd verwandelt sich in Antimonsäure, die mit dem Kali verbunden bleibt.

Diess sind die hauptsächlichsten Reactionen, welche das Antimonoxyd mit den Alkalien giebt; ich gehe jetzt zur Einwirkung der Basen auf die antimonige Säure über.

Antimonige Säure oder antimonsaures Antimonoxyd.

Man giebt allgemein den Namen antimonige Säure der Verbindung, welche man beim Glühen der Antimonsäure erhält. Einige Chemiker betrachten diesen Körper als eine wirkliche Säure, die sich mit Basen verbinden und antimonigsaure Salze bilden kann. Andere sehen im Gegentheil in der antimonigen Säure, deren Formel $Sb\ O_4$, oder besser $Sb_2\ O_8$ ist, ein wirkliches Salz, entstanden durch die Verbindung der Antimonsäure mit dem Antimonoxyd. Dieses musste daher an die Seite des zinnsauren Zinnoxyds, des bleisauren Bleioxyds (Mennige) etc. gestellt werden.

Mehrere Versuche unterstützen diese Betrachtungsweise, und um nur einen, der mir entscheidend scheint, anzuführen, will ich

daran erinnern, dass Mitscherlich fand, dass bei der Einwirkung des sauren weinsauren Kali's die antimonige Säure Antimonsäure und Brechweinstein bildet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Weinstein unter diesen Umständen nicht Antimonoxyd würde gebildet haben, wenn dieser Körper in der antimonigen Säure nicht präexistirte. Auch die Einwirkung der Basen auf die antimonige Säure beweist, dass dieser Körper als antimonsaures Antimonoxyd angesehen werden muss.

Behandelt man in der That antimonige Säure mit concentrirtem Kali, so erhält man eine Flüssigkeit, die alle Eigenschaften eines antimonsauren Salzes und einer Lösung von Antimonoxyd in Kali zeigt. Die Auflösung des Antimonoxyds in Kali erkennt man bekanntlich an der Abscheidung von Antimonoxyd beim Verdünnen mit Wasser. Das antimonsaure Salz mit einer Säure behandelt, lässt Antimonsäure niederfallen, die bei der Einwirkung von Wärme Sauerstoff entwickelt. Beim antimonsauren Kali werde ich ein sehr empfindliches Reagens anführen, welches mir erlaubte, hier die Bildung des Salzes zu erkennen.

Geschmolzenes Kali übt eine ähnliche Einwirkung auf die antimonige Säure aus; anfangs wird sie in Antimonoxyd und Antimonsäure zersetzt; geschieht die Operation bei Luftzutritt, so wird Sauerstoff absorbirt und das Antimonoxyd wird schnell zu Antimonsäure umgewandelt.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass sich der Körper, der den Namen antimonige Säure führt, bei der Einwirkung von Basen wie antimonsaures Antimonoxyd verhält, und dass die Salze, die man bis jetzt für antimonigsaure Salze gehalten hat, antimonsaure Salze sind.

Antimonsaure Salze.

Die antimonsauren Salze sind schon von vielen Chemikern untersucht worden, und doch lässt ihr Studium noch viel zu wünschen übrig.

Die neuen Thatsachen, die ich hier anführen werde, werden der Geschichte der antimonsauren Salze Interesse darbieten, denn sie zeigen, dass das antimonsaure Kali ein wichtiges Reagens für die Analyse werden kann.

Unlösliches antimonsaures Kali.
(Saures antimonsaures Kali nach Berzelius.)

Berzelius nimmt die Existenz von zwei antimonsauren Kalisalzen an: das eine, welches unlöslich ist und das er saures antimonsaures Kali nennt; das andere, welches löslich ist, nicht krystallisirt, stets gummiartig vorkommt und als neutrales antimonsaures Salz betrachtet werden muss. Das erste dieser Salze hat zur Formel:

$$2\,Sb\,O^5,\ KO,$$

und das zweite wird durch die Formel

$$Sb\,O_5,\ KO$$

vorgestellt.

Berzelius betrachtet daher das lösliche Salz als das neutrale, und das unlösliche als das saure Salz.

Diess saure antimonsaure Kali scheint sehr beständig zu sein, denn ich habe gefunden, dass es sich, wenn man es mit concentrirter Kalilauge kocht, vollständig auflöst, beim Erkalten aber sich fast gänzlich wieder ausscheidet. Um das unlösliche antimonsaure Salz in das gummiartige umzuwandeln, ist es unumgänglich nothwendig, das saure antimonsaure Kali mit einem Ueberschuss von Alkali in einem Silbertiegel zu schmelzen.

Bei der Behandlung von Antimon mit Salpeter beobachtete ich oft, dass, wenn man das Gemisch bei niedriger Temperatur auf einander wirken lässt, man eine grosse Menge unlösliches antimonsaures Salz erhält, während die ganze Masse, sobald man sie einige Zeit roth glüht, gänzlich in gummiartiges lösliches antimonsaures Kali umgewandelt wird. Wenn ich mich bei diesem Versuche aufhalte, so geschieht diess, weil er die von Chevreul über das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd und über den Einfluss der Lösungsmittel auf diese Salze gemachten Versuche unterstützt. Sie zeigen bekanntlich, dass sich ein unlösliches basisches Salz bei Vorhandensein von überschüssiger Säure bilden und dass sich ein unlösliches saures Salz bei Gegenwart von Kali niederschlagen kann.

Ich werde nächstens auf diese Frage zurückkommen, indem ich das Bestreben einiger Oxyde, basische oder saure Salze zu bilden, untersuche.

Um das über das unlösliche antimonsaure Kali Gesagte zu vervollständigen, füge ich hinzu, dass dieses in der Wärme in einer Lösung von Kali auflöslich ist, dass sich beim Erkalten der Flüssigkeit der grösste Theil wieder abscheidet, doch aber eine gewisse Menge davon gelöst bleibt; diese Lösung bildet nun mit löslichen Kalisalzen einen weissen flockigen Niederschlag. Diese Eigenschaft, welche man bei dem gummiartigen Salz nicht wiederfindet, beweist erstlich, dass sich das unlösliche Salz nicht unmittelbar in gummiartiges umwandelt, wenn man es in Alkalien löst, es erklärt ferner gewisse zufällige Reactionen, welche die löslichen antimonsauren Salze zeigen, von denen ich jetzt sprechen will.

Gummiartiges antimonsaures Kali.

Berzelius zeigt in seinem Lehrbuche die Darstellungsmethode für dieses Salz.

Es löst sich in Wasser; einige lösliche Salze bilden mit ihm einen weissen Niederschlag; ich erwähne vorzüglich das chlorwasserstoffsaure Ammoniak. Es kann leicht unlösliches antimonsaures Kali auflösen; dieses Gemisch von gummiartigem und unlöslichem antimonsaurem Salze wird durch alle löslichen Salze gefällt. Letztere Eigenschaft zeigt die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man das Product der Einwirkung des Salpeters auf Antimon mit Wasser behandelt; denn sie enthält verschiedene lösliche Kalisalze und vorzüglich gummiartiges und unlösliches antimonsaures Kali.

Ich werde hierauf zurückkommen, wenn ich von der Darstellung des Reagens, welches Natron niederschlägt, sprechen werde.

Die Reaction, welche die Natronsalze auf das gummiartige antimonsaure Kali ausüben, werde ich hier speciell anführen.

Giesst man zu einem Natronsalz eine concentrirte Lösung von gummiartigem antimonsaurem Kali, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag, der dem Kalisalze, aus dem er entstand, entspricht.

Dieser Niederschlag ist erst löslich in Wasser, aber die Lösung dieses Salzes trübt sich bald und lässt kleine weisse, körnige Krystalle von fast unlöslichem antimonsaurem Natron niederfallen. Dieser Niederschlag wird wie der der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia durch Schütteln beschleunigt.

Giesst man in ein Natronsalz eine verdünnte Lösung von gummiartigem antimonsaurem Kali, so erscheint das dem gummiartigen Kalisalze entsprechende Natronsalz nicht, weil es hinreichend Wasser findet, um sich aufzulösen. Nach einer gewissen Zeit der Einwirkung sieht man aber krystallisirtes antimonsaures Natron niederfallen, das sich fest an die Wände des Gefässes ansetzt.

Man kann daher jetzt einsehen, was beim Zusammenbringen eines Natronsalzes mit einer Lösung von antimonsaurem Kali geschieht, welches letztere man durch Waschen von *Antimonium diaphoreticum* erhält.

Es bildet sich oft ein weisser flockiger Niederschlag, der vom unlöslichen antimonsauren Salz herrührt, welches durch das gummiartige Salz aufgelöst wird; der gelatinöse Niederschlag, den man in concentrirten Lösungen erhält, ist das Natronsalz, welches dem gummiartigen Kalisalz entspricht; endlich verschwindet dieses Salz im Wasser, um sich hierauf in krystallisirtes unlösliches antimonsaures Natron umzuwandeln, von dem ich weiter unten sprechen werde.

Ich stellte eine Analyse des gummiartigen antimonsauren Kali's an und fand, dass dieser Körper die Zusammensetzung besitzt, die Berzelius für ihn angegeben hat.

Zerfliessliches antimonsaures Kali.

Glüht man in einem Silbertiegel Antimonsäure oder gummiartiges antimonsaures Kali mit 3 Theilen Kali, so erhält man eine in alkalischem Wasser völlig lösliche Masse; die Flüssigkeit giebt beim langsamen Abdampfen warzenförmige Krystalle eines zerfliesslichen Kalisalzes.

Dieses Salz ist schwer zu reinigen, da es von Wasser zersetzt wird; ich trocknete es schnell zwischen Fliesspapier und unterwarf es der Analyse. Es zeigte folgende Zusammensetzung:

Erster Versuch.

Salz	0,542
Kali	0,133
Säure	0,230.

Das Kali verhält sich zur Säure wie 1 : 1,729.

Zweiter Versuch.

Salz	0,314
Kali	0,095
Säure	0,155.

Das Kali verhält sich zur Säure wie 1 : 1,63.

Ich begnügte mich, hier das Verhältniss der Säure zur Basis zu bestimmen, weil dieses Salz sehr zerfliesslich ist und weil es schwierig ist, das hygroskopische Wasser völlig zu entfernen.

Nimmt man für das Salz die Formel:

$$Sb\,O^5,\ 2\,KO$$

an, so würde das Verhältniss zwischen Basis und Säure sein wie 1 : 1,78.

Dieses Salz kann daher als ein antimonsaures Salz mit 2 Aequivalenten Basis betrachtet werden.

Kocht man es eine gewisse Zeit in Wasser und dampft man die Lösung ab, so fällt bald gummiartiges antimonsaures Kali nieder und freies Kali ist in der Lösung.

Behandelt man im Gegentheil das zerfliessliche Salz mit kaltem Wasser, so wird es ebenfalls in Kali, welches gelöst bleibt, zersetzt; aber anstatt, wie im vorigen Falle, gummiartiges antimonsaures Kali zu bilden, ist es in ein neues, wenig in Wasser lösliches Kalisalz umgewandelt, das ich *körniges antimonsaures Kali* nenne.

Dieses letztere Salz schlägt Natron aus seinen Lösungen nieder und kann für die Analyse ein wichtiges Reagens werden.

Körniges antimonsaures Kali.

Um dieses Salz zu erhalten, muss man also zuerst Antimon mit Salpeter schmelzen, um unlösliches antimonsaures Salz zu bilden, dieses Salz mit lauem Wasser waschen, um das salpetersaure und salpetrigsaure Kali zu entfernen, es dann trocknen und hierauf in einem Silbertiegel mit 3 Theilen Kali glühen. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis sich die Masse völlig in Wasser auflöst; man unterbricht dann das Glühen und behandelt die Masse mit Wasser. Die klare Flüssigkeit wird im luftleeren Raum abgedampft, wobei bald Krystalle von zerfliesslichem antimonsaurem Kali niederfallen.

Dieses letztere Salz wandelt sich durch Waschen mit kaltem Wasser in körniges antimonsaures Kali um.

Diess ist das Reagens, welches ich vorschlage, das Natron zu fällen und zu erkennen.

Da das Abdampfen im luftleeren Raume die Darstellung dieses Reagens zu langwierig macht, so kann man die Flüssigkeit über freiem Feuer abdampfen, bis sich Krystalle von antimonsaurem Salz zeigen, welches in diesem Falle mit kohlensaurem Kali gemengt ist; durch Waschen kann das letztere Salz entfernt werden.

Das körnige antimonsaure Kali zeigt folgende Eigenschaften: es ist weiss, nicht zerfliesslich, löst sich langsam in kaltem Wasser; es gab folgende Zusammensetzung:

Salz	0,300
Kali	0,050
Säure	0,183.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Säure	61,0
Wasser	21,6
Kali	16,6
	99,2.

Wasserbestimmung.

Wasserhaltiges Salz	0,236
wasserfreies Salz	0,186.

Stellt man das Salz durch die Formel:

$$SbO_5, KO, 7HO$$

vor, so giebt die Theorie für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kali	16,9
Antimonsäure	61,3
Wasser	21,8
	100,0.

Dieses Salz enthält daher dieselbe Menge Basis und Säure wie das gummiartige antimonsaure Kali, und doch sind diese beiden Salze durch mehrere Eigenschaften verschieden.

In der That erzeugt eine concentrirte Lösung von gummiartigem Salze in den Natronsalzen einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Wasser auflöst, um sich hierauf in das krystallinische und unlösliche antimonsaure Natron umzubilden, während das körnige antimonsaure

Kali *sofort* in den Natronsalzen einen krystallinischen Niederschlag bildet; diess ist seine vorzüglichste Eigenschaft.

Das gummiartige Salz fällt verdünnte Lösungen der Ammoniaksalze; das körnige Salz bildet keinen Niederschlag in verdünnten Lösungen dieser Salze.

Diese Eigenschaften reichen, glaube ich, hin, um diese zwei antimonsauren Salze zu unterscheiden; man könnte daher diese zwei Salze als isomer betrachten; aber wenn man das körnige Salz einer Temperatur von 200 Grad unterwirft, so hält es stets 1 Aequivalent Wasser zurück und wird durch die Formel:

$$SbO_5, KO, HO$$

vorgestellt.

Man könnte vielleicht dieses Aequivalent Wasser als die Rolle einer Basis spielend ansehen. Das körnige antimonsaure Kali wäre demnach ein Salz mit 2 Aequivalenten Basis, entsprechend dem zerfliesslichen Salze, während das gummiartige Kalisalz ein Salz mit 1 Aequivalent Basis ist. Um jede Hypothese über die Constitution des vorigen Salzes zu vermeiden, werde ich es einfach als eine mit dem gummiartigen Kalisalz isomere Verbindung betrachten; denn diese zwei Salze haben, bei 300 Grad getrocknet, dieselbe Zusammensetzung.

Will man das körnige antimonsaure Kali als Reagens auf Natron benutzen, so muss man es mit kaltem Wasser waschen, um das überschüssige Alkali, welches ihm die Empfindlichkeit benimmt, zu entfernen. Man hört erst mit Aussüssen auf, nachdem man sich überzeugt hat, dass das Waschwasser sofort eine verdünnte Lösung eines Natronsalzes fällt.

Wenn sich der Niederschlag nicht sofort bildet, so ist das Salz noch alkalisch.

Nach dem Aussüssen löst man das antimonsaure Salz in kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, die oft trübe ist, und fällt das Salz. Ich habe gefunden, dass es besser ist, das antimonsaure Kali in das Natronsalz zu giessen, wenn man die letztere Basis völlig niederschlagen will.

Dieses Reagens kann lange Zeit ohne Veränderung in Lösung aufbewahrt werden; ich habe es seit mehreren Monaten in meinem Laboratorium, ohne dass es sich zersetzt hat; mit der Zeit verliert es jedoch seine Empfindlichkeit, indem es sich in gummi-

artiges antimonsaures Kali umwandelt; zuletzt lässt es sogar unlösliches saures antimonsaures Kali niederfallen.

Ich glaube mit Gewissheit behaupten zu können, dass dieses Reagens auf Natron viel empfindlicher ist als diejenigen, welche das Kali niederschlagen; denn ich habe gefunden, dass das antimonsaure Kali mit Leichtigkeit in einer Flüssigkeit $\frac{1}{300}$ Natron angiebt.

Endlich muss ich noch erwähnen, dass das auf die angegebene Art dargestellte antimonsaure Kali sich niemals durch Kalisalz trübt; diess geschieht blos, wenn das körnige antimonsaure Kali unlösliches antimonsaures Salz aufgelöst enthält.

Ich habe in der That gefunden, dass dieses Reagens, wenn es mit der erwähnten Vorsicht dargestellt wurde, das Natron oft vollständig niederschlagen konnte und dass, wenn die Ausscheidung nicht vollständig war, der Zusatz einer geringen Menge Alkohol die Fällung des unlöslichen antimonsauren Salzes bewirkte. Es ist in diesem Falle unerlässlich, den durch Alkohol entstandenen Niederschlag mit Wasser zu behandeln; die andern Salze lösen sich auf und das gefällte antimonsaure Natron bleibt allein zurück.

Ich führe übrigens diese letztere Anwendung des antimonsauren Natrons nur mit Vorbehalt an, denn die Zeit hat mir noch nicht erlaubt, alle Versuche, welche eine analytische Frage von solcher Wichtigkeit verlangt, anzustellen.

Will man ein Kalisalz von einem Natronsalze unterscheiden, so kann man, anstatt körniges antimonsaures Kali, dessen Darstellung stets langwierig ist, anzuwenden, sich des gummiartigen antimonsauren Kali's bedienen, welches durch Glühen von 3 Theilen Salpeter und 1 Theil Antimon bei sehr hoher Temperatur erhalten wird.

In diesem Falle entsteht nur der Niederschlag nicht augenblicklich und muss durch Schütteln bewirkt werden.

Man darf nicht vergessen, dass das auf eben angeführte Art dargestellte gummiartige antimonsaure Kali immer ein wenig unlösliches antimonsaures Salz enthält, welches mit allen löslichen Salzen weisse Niederschläge giebt; aber dieser geringe, flockige Niederschlag kann nicht mit dem antimonsauren Natron, das stets krystallinisch ist, verwechselt werden.

Wenn man mit Gewissheit ein mit einer organischen Säure gebildetes Natronsalz auffinden will, so ist nothwendig dieses Salz in kohlensaures, chlorwasserstoffsaures oder schwefelsaures Salz umzuwandeln, denn ich habe oft gefunden, dass das antimonsaure Kali mit der Zeit in organischen Salzen, deren Basis Kali war, einen flockigen Niederschlag erzeugt, der zwar nicht für antimonsaures Natron gehalten werden kann, der aber doch ungeübte Chemiker verführen möchte.

Um hier nochmals die Vortheile, welche dieses neue Reagens auf Natron in der chemischen Analyse darbietet, zu wiederholen und um den Chemikern, welche vielleicht etwas zu schnell sind, meine Versuche zu beurtheilen, ohne sie zu kennen, und die nur die Fehler des Reagens sehen wollen, ohne seine Vortheile zu betrachten, zuvorzukommen — will ich nur noch erwähnen, dass es gewiss zu bedauern ist, dass sich das körnige antimonsaure Kali mit der Zeit im Wasser zersetzt, und dass die Unlöslichkeit der antimonsauren Erden und Metalloxyde die Abscheidung dieser Salze bei der Bestimmung des Natrons nothwendig macht; aber da das antimonsaure Kali bis jetzt der einzige Körper ist, der in Natronsalzen einen fast unlöslichen Niederschlag giebt, so bin ich überzeugt, dass dieses Salz künftig von allen Chemikern, die seine Eigenschaften ohne Vorurtheil prüfen werden, als ein kostbares Reagens angesehen werden wird, und dass seine Anwendung die Gegenwart von Natron in Körpern zeigen wird, in denen man nicht die Existenz dieser Basis vermuthete.

Ich glaube in dieser Abhandlung alle Vorsichtsmaassregeln angeführt zu haben, welche die Anwendung des antimonsauren Kali's in der Analyse erfordert; ich hoffe, dass dieses Reagens sich bald in den Händen derjenigen Fabricanten befinden wird, denen es darauf ankommt, zu wissen, wie viel Natronsalz in einem Kalisalz enthalten ist.

Antimonsaures Natron.

Dieses Salz entsteht, wie ich oben anführte, bei der Einwirkung des löslichen antimonsauren Kali's auf ein Natronsalz; es fällt sogleich in kleinen Krystallen nieder, wenn es durch körniges antimonsaures Kali gebildet wurde; wurde jedoch gummiartiges antimonsaures Kali angewandt, so geschieht der Nieder-

schlag langsam, und in diesem Falle werden die Krystalle oft ziemlich gross.

Dieses Salz ist weiss, fast unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in siedendem; es zeigte folgende Zusammensetzung:

Bestimmung der Antimonsäure und des Natrons.

Salz	0,300
Säure	0,193
Natron	0,036.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Säure	64,3
Natron	12,0.

Wasserbestimmung.

Wasserhaltiges Salz	0,350
wasserfreies Salz	0,266.

Diess giebt 24 Proc. Wasser.

Nimmt man für das Salz die Formel:

$$SbO_5, NaO, 7HO$$

an, so giebt die Berechnung folgende Zahlen:

Antimonsäure	64,2
Natron	11,9
Wasser	23,9
	100,0.

Man sieht, dass dieses Salz seiner Zusammensetzung nach dem körnigen antimonsauren Kali entspricht.

Erhitzt man es längere Zeit zwischen 180 und 200°, so verliert es nicht die ganze Menge des Wassers, sondern hält stets 1 Aequivalent zurück; es wird also dann durch die Formel:

$$SbO_5, NaO, HO$$

ausgedrückt.

Dieses Salz kann daher als ein saures antimonsaures Salz betrachtet werden, in welchem 1 Aequivalent Basis durch 1 Aequivalent basisches Wasser vertreten ist. Das unlösliche antimonsaure Natron ist schon von Mitscherlich beschrieben worden.

Diese neuen Thatsachen hatte ich über die Antimonsäure bekannt zu machen; man sieht daraus, dass sich diese Säure mit den Basen in drei verschiedenen Verhältnissen verbinden kann.

Die erste Classe dieser Salze hat zur allgemeinen Formel:

$$2\,(SbO_5)\,MO;$$

die zweite kann dargestellt werden durch:

$$SbO_5,\ MO;$$

die dritte durch die Formel:

$$SbO_5,\ 2\,MO.$$

In der letzten Classe kann aber 1 Aequivalent Basis durch 1 Aequivalent Wasser ersetzt werden.

Die Antimonsäure kann sich also in verschiedenen Verhältnissen mit Basen verbinden; eine gewisse Menge Basis kann durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt werden, und diese verschiedenen Salze werden erhalten, wenn man Antimonsäure mit der Menge Basis, welche in die Verbindung eingehen soll, glüht.

Kupfer.

Proust hat vor längerer Zeit gefunden, dass sich das Kupferoxyd, welches gewöhnlich für unlöslich in den fixen Alkalien gehalten wird, in gewissen Fällen in Kali auflösen kann. Diese Löslichkeit ist ziemlich schwer nachzuweisen. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass, wenn man Kupferoxydhydrat mit einer sehr concentrirten Lösung von Kali zusammenbringt, sich dieses völlig löst und der Flüssigkeit eine schön blaue Färbung mittheilt; diese Verbindung ist aber sehr unbeständig, sie zersetzt sich bei geringer Temperaturerhöhung, indem sie wasserfreies Kupferoxyd fallen lässt. Das Niederfallen von wasserfreiem Kupferoxyd in einer Kalilösung, nach vorhergegangener Auflösung, ist eine Thatsache, welche sich an die anreiht, die in dieser Abhandlung über den Verlust des Hydratwassers bei den Metalloxyden angeführt sind.

Es bleibt mir nur übrig, einige Versuche anzuführen, welche beweisen, dass das Kupfer eine höher oxydirte Verbindung als das Oxyd bilden kann, die die Eigenschaften einer Metallsäure zeigt.

Lässt man Salpeter auf mit wenig Zink legirtes Kupfer einwirken, so entsteht eine lebhafte Reaction und es ist eine braune Masse gebildet, die, mit Wasser behandelt, sich theilweise auflöst.

Die in diesem Falle erhaltene Flüssigkeit besitzt eine schöne rosenrothe Farbe; aber indem sie schnell durch die Nüancen von Blau und Violett geht, entfärbt sie sich schnell, entwickelt Sauerstoff und scheidet wasserfreies Kupferoxyd ab.

Dieser Körper ist von solcher Unbeständigkeit, dass die Chemie vielleicht kein gleiches Beispiel aufzuzeigen hat; ich habe ihn bis jetzt noch nicht untersuchen können; es war mir sogar oft unmöglich, die eben beschriebene Erscheinung nach Belieben zu wiederholen. Das Kupfer allein wird nicht bemerklich durch Salpeter angegriffen; es bedarf der Dazwischenkunft eines Metalles, wie des Zinks, welches mit dem Salpeter eine sehr hohe Temperatur erzeugt.

Beim eisensauren Kali erwähnte ich, dass man dieses Salz leicht erhalten könne, wenn man Eisenoxyd mit unterchlorigsaurem Kali behandele. Ich fand eben so, dass, wenn man Kupferoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali mischt, man eine braune Flüssigkeit erhält, welche beim Zusatz von Wasser wasserfreies Kupferoxyd fallen lässt und Sauerstoff entwickelt.

Diese Versuche zeigen entscheidend das Bestehen von kupfersauren Salzen.

Säuren des Osmiums.

Das Osmium muss zu den säurebildenden Metallen gezählt werden; bekanntlich kann dieses Metall sich mit Sauerstoff verbinden und eine flüchtige und krystallisirbare Säure bilden.

Die Eigenschaften der Osmiumsäure und die der andern Osmiumverbindungen sind wenig bekannt.

Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Darstellung der Osmiumverbindungen entgegenstellen, und die Einwirkung der Osmiumsäuredämpfe auf den Organismus, haben bis jetzt die Chemiker von den Untersuchungen des Osmiums abgehalten.

Ich werde zuerst ein Verfahren kennen lehren, welches erlaubt, das in den Rückständen der Platinerze enthaltene Osmium und Iridium leicht zu isoliren; hierauf werde ich die vorzüglichsten Eigenschaften einer neuen, durch Osmium gebildeten Säure anführen.

Behandlung des Iridiumosmürs.

Die Platinrückstände kommen im Handel unter zwei verschiedenen Formen vor, manchmal als schwarzes Pulver, andere Male in grossen metallischen Blättchen krystallisirt.

Durch die Analyse dieser Rückstände fand ich, dass der pulverige gewöhnlich sehr unrein ist und viel Chromeisen enthält. Das Osmium findet sich oft nur in unbestimmbarer Menge darin; das Iridiumosmür, welches sich im Erze wahrscheinlich sehr vertheilt

findet, wurde mit Königswasser behandelt und das Osmium in Osmiumsäure umgewandelt. Diese schwarzen Rückstände sind aber sehr reich an Iridium; sie enthalten oft 10, sogar 15 Proc. dieses Metalles.

Um Osmium darzustellen, muss man daher im Allgemeinen das blättrige Iridiumosmür bearbeiten.

Man bringt in einen grossen irdenen Tiegel ein Gewicht von 100 Grm. Iridiumosmür und 300 Grm. Salpeter und glüht dieses eine Stunde lang bei lebhafter Rothglühhitze. Während der Operation entwickeln sich Dämpfe von Osmiumsäure, die man sammeln könnte; aber die Condensation dieser Dämpfe würde nicht die Kosten einer Glühung in einer irdenen oder Porcellanretorte decken.

Sobald die Masse eine breiige Consistenz erhalten hat, bringt man sie auf eine Metallplatte; diese Operation, welche an der Luft gemacht werden muss, ist ziemlich gefährlich; während der Ausführung ist es nothwendig, sich Gesicht und Hände zu schützen; denn ohne diese Vorsicht würde die Osmiumsäure auf die Haut einwirken.

Das Iridiumosmür ist unter dem Einfluss des Salpeters in osmiumsaures und iridiumsaures Kali umgewandelt. Diese beiden Salze müssen schnell zerrieben und in eine tubulirte Retorte gebracht werden, die mit einer gewöhnlichen Vorlage communicirt. Durch den Tubulus der Retorte geht eine Sförmige Röhre, um nach Belieben Salpetersäure in die Retorte giessen zu können.

Erhitzt man vorsichtig, so kann man das Aufstossen vermeiden und die Osmiumsäure, die sich in der Vorlage condensirt, vollkommen weiss erhalten.

Man beendigt die Destillation, wenn die Dämpfe nicht mehr nach Osmiumsäure riechen.

Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, um die löslichen Salze auszuziehen; das Ungelöste wird mit Königswasser erhitzt, welches die Oxyde des Osmiums und Iridiums vollständig auflöst.

Diese Auflösung fällt man hierauf durch Salmiak; es bildet sich ein rothbrauner Niederschlag von Ammonium-Iridiumchlorid und Ammonium-Osmiumchlorid.

Es ist bis jetzt unmöglich gewesen, die Trennung dieser zwei Salze zu bewerkstelligen; Berzelius sagt in der That bei der Darstellung des Iridiums, dass dieses Metall immer Osmium zurück-

halte, welches sich nur unvollständig durch Glühen in Sauerstoff oder durch Königswasser entfernen lasse.

Ich habe ein sehr einfaches Verfahren gefunden, diese zwei Doppelsalze von einander zu *trennen.*

Bei meinen Versuchen fand ich, dass die schweflige Säure dem Ammonium-Iridiumchlorid eine gewisse Menge Chlor entreisst und es in lösliches Ammonium-Iridiumchlorür umwandelt, während das Osmiumdoppelsalz in diesem Falle keine Reduction erleidet.

Leitet man also einen Strom schweflige Säure in Wasser, welches die beiden Doppelsalze suspendirt enthält, so wird das Iridium gelöst und das Osmium bleibt als rothes Ammonium-Osmiumchlorid ungelöst.

Dieses rothe Salz, in einem Wasserstoffstrom geglüht, giebt metallisches Osmium; die Flüssigkeit, welche das Iridiumsalz gelöst enthält, giebt beim Abdampfen schöne braune Prismen von Ammonium-Iridiumchlorür, welches beim Glühen einen Rückstand von vollkommen reinem metallischem Iridium lässt, das die Form der Krystalle des Doppelsalzes beibehält.

Dieses Verfahren wandte ich an, um das Iridiumosmür anzugreifen; es erlaubt, ziemlich beträchtliche Mengen von Platinrückstand zu behandeln; man erhält dabei alles im Erz enthaltene Osmium, als Osmiumsäure und metallisches Osmium.

Man kann es ausserdem anwenden, um chemisch reines Iridium darzustellen.

Ich komme jetzt zur Untersuchung der durch Osmium gebildeten Säuren.

Osmiumsäure.

Die einzige Verbindung des Osmiums mit Sauerstoff, die als eine Säure betrachtet worden ist, ist die unter dem Namen *Osmiumsäure* bekannte, die zur Formel:

$$Os\ O_4$$

hat. Dieser Körper ist entschieden eine Säure, denn er kann, indem er sich mit Basen verbindet, seine charakteristischen Eigenschaften verlieren.

Es war bis jetzt unmöglich, krystallisirte osmiumsaure Salze darzustellen und sie der Analyse zu unterwerfen; die osmiumsauren Alkalien sind nur in einem grossen Ueberschuss von Basis beständig; verdünnt man ihre Lösung mit Wasser, so entwickeln sich sofort Dämpfe von Osmiumsäure.

Die andern osmiumsauren Salze sind unlöslich und zersetzen sich mit einer Schnelligkeit, die nicht ihre Analyse gestattete; die Dämpfe der Osmiumsäure, welche sich aus den osmiumsauren Salzen entwickeln, machen übrigens diese Untersuchung sehr gefährlich.

Ich wollte die Analyse der Osmiumsäure wiederholen, indem ich, wie Berzelius, die Menge Sauerstoff bestimmte, welche das Osmium braucht, um in Osmiumsäure überzugehen.

Das Osmium war nach einem in dieser Abhandlung weiter unten angeführten Verfahren dargestellt; es verbrannte leicht in Sauerstoff und hinterliess keine Spur einer fremden Substanz.

Der Sauerstoff wurde durch Glühen von vorher geschmolzenem chlorsaurem Kali erzeugt.

Die Verbrennung des Osmiums und die Condensation der Osmiumsäure wurde in einer aus drei Theilen bestehenden Glasröhre ausgeführt.

Der erste enthielt das Osmium; der zweite, welcher in eine Kältemischung tauchte, war bestimmt, die Osmiumsäure zu condensiren, und der dritte war mit Kalistücken angefüllt, um die durch den Sauerstoffstrom fortgerissene Osmiumsäure zu absorbiren.

Eine an das Ende der Verbrennungsröhre angebrachte Kaliröhre durfte während der Operation nicht ihr Gewicht verändern; die Osmiumsäure wird vollständig in dem kalten Theil der Röhre condensirt, und die ersten Kalistücken veränderten nicht ihre Farbe.

Ich erhielt folgende Resultate:

Osmium	0,365
absorbirter Sauerstoff	0,117.

Nimmt man als Formel der Osmiumsäure:

$$Os\,O_4$$

an, so geht aus dieser Analyse hervor, dass sich 400 Sauerstoff mit 1247,8 Osmium verbinden, um Osmiumsäure zu bilden.

Das von Berzelius gefundene Aequivalent des Osmiums ist 1244,49; da diese zwei Zahlen sehr wenig verschieden sind, so habe ich in allen Berechnungen das Aequivalent von Berzelius angenommen.

Bei den Salzen des Osmiums werde ich auf das Aequivalent dieses Metalles zurückkommen, welches vielleicht noch nicht völlig genau bestimmt ist *).

Ich gehe jetzt zu einer neuen Verbindung von Osmium und Sauerstoff, die ich *osmige Säure* nenne, über.

Osmige Säure.

Die osmige Säure, ähnlich der salpetrigen, unterschwefligen Säure etc., ist nur mit Basen verbunden beständig.

Behandelt man ein osmigsaures Salz mit einer schwachen Säure, selbst mit Kohlensäure, so wird die frei gewordene osmige Säure sofort zersetzt; es entsteht ein Niederschlag von Osmiumoxydhydrat, und Osmiumsäuredämpfe entwickeln sich.

Die osmige Säure wurde in ihrer Verbindung mit Basen analysirt; sie wird durch die Formel:

$$Os\,O_3$$

vorgestellt; sie giebt mit einigen Basen vollkommen bestimmte Salze.

Die osmigsauren Kali- und Natronsalze sind in Wasser löslich, die andern Salze sind unlöslich.

Osmigsaures Kali.

(Da bereits in der Abhandlung über das Osmium, Bd. XXXIII. S. 407, die Darstellung, die Eigenschaften und die Methode der Analyse des osmigsauren Kali's angegeben sind, so sollen hier nur die Details der Analysen angeführt werden.)

Bestimmung des Krystallwassers.

Salz	0,511
Verlust	0,050.

Diess giebt 9,7 Proc.

Stellt man das Salz durch die Formel:

$$Os\,O_3,\ KO,\ 2\,HO$$

vor und nimmt man an, dass es durch Glühen im Stickstoff 2 HO verliere, so erhält man durch Berechnung 9,5 Proc.

*) Bei mehreren Versuchen, die ich während des Druckes dieser Abhandlung anstellte, erhielt ich für das Aequivalent des Osmiums eine etwas niedrigere Zahl als Berzelius.

Kalibestimmung.

Salz	0,980
schwefelsaures Kali	0,451
Kali	0,243,

oder 24,7 Proc.

Die Theorie giebt 24,9 Proc. Kali.

Osmiumbestimmung.

Salz	0,521
Metall	0,272.

Diess giebt 52,2 Proc.

Die Theorie giebt 52,7 Proc. Osmium.

Sauerstoffbestimmung.

Wasserfreies Salz	0,440
Verlust	0,041.

Diess giebt 9,3 Proc.

Die Theorie giebt 8,7 Proc.

Um die angeführten Analysen zu bestätigen, unterwarf ich das krystallisirte osmigsaure Kali der Einwirkung von Wasserstoff. Dieses durch die Formel:

$$OsO_3, KO, 2HO$$

vorgestellte Salz musste sich unter diesen Umständen in

$$Os + KO, HO$$

umwandeln und demnach einen Verlust von 17,4 Proc. erleiden.

Ich erhielt folgende Resultate:

Salz	0,510
Verlust	0,088,

oder 17,2 Proc.

Man sieht daher aus diesen Analysen, dass das osmigsaure Kali die Formel:

$$OsO_3, KO, 2HO$$

besitzt.

Einwirkung der Säuren auf das osmigsaure Kali.

Alle Säuren zersetzen das osmigsaure Kali.

Verdünnte Schwefelsäure wandelt das osmigsaure Kali in schwefelsaures Kali, Osmiumsäure und Osmiumoxydhydrat um. Ist die Schwefelsäure concentrirt, so löst sich das Osmium*oxyd auf.*

Ich analysirte dieses unter solchen Umständen gebildete Oxyd durch Reduction in Wasserstoffgas.

Dieses Oxyd war, ehe es durch Wasserstoff zersetzt wurde, mehrere Stunden in einem Stickstoffstrome bei 200 Grad getrocknet worden, bis es nichts mehr an Gewicht verlor.

Ich erhielt folgende Resultate:

Oxyd	0,620
Verlust	0,126,

oder 20,3 Proc.

Stellt man dieses Oxyd durch die Formel:

$$OsO_2, HO$$

vor, so giebt die Theorie 20,0 Proc. Verlust bei der Reduction mit Wasserstoff.

Diese Analyse zeigt, dass das bei der Einwirkung von Säuren auf osmigsaures Kali gebildete Oxyd schwarzes Osmiumoxyd ist.

Dieser Körper besitzt übrigens alle Eigenschaften, die Berzelius für das Osmiumoxyd angiebt: es löst sich in Säuren und bildet braune Lösungen, die durch Ammoniaksalze roth niedergeschlagen werden. Es wird durch Wasserstoffgas in der Kälte reducirt; die Reduction ist von einer Lichtentwickelung begleitet.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt das osmigsaure Kali unter Bildung von Chlorkalium, von Osmiumchlorid, entsprechend dem Oxyd, und von Osmiumsäure.

Die Salpetersäure wandelt durch Oxydation des osmigsauren Kali's die osmige Säure schnell in Osmiumsäure um.

Die schweflige Säure wirkt auf eine ganz eigenthümliche Art auf das osmigsaure Kali ein. Anfangs entwickelt sich Osmiumsäure, und das von Berzelius beschriebene blaue Oxyd wird gebildet; dieser Körper scheint das letzte Product der Einwirkung von schwefliger Säure auf alle Osmiumverbindungen zu sein.

Bringt man schweflige Säure mit vorher alkalisch gemachtem osmigsaurem Kali zusammen, so erhält man ein in kaltem Wasser wenig lösliches Doppelsalz, von dem ich hier nur die Bildung anführe; dieses neue Salz gehört zu den Verbindungen des Osmiumoxyds mit den Säuren und soll in einer andern Abhandlung beschrieben werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt das osmigsaure Kali vollständig; es bildet Polysulfuret von Kalium und einen Niederschlag von

Schwefelosmiumhydrat, welches dem Oxyd entspricht; es erzeugt sich in diesem Falle kein Schwefelosmium, welches durch die Formel:

$$Os\,S_3$$

vorgestellt würde.

Einwirkung des Ammoniaks und der Ammoniaksalze auf osmigsaures Kali.

Ammoniak zersetzt in der Kälte osmigsaures Kali, ohne Gas zu entwickeln. Giesst man in der That einige Tropfen Ammoniak in eine Auflösung von osmigsaurem Kali, so verliert die Flüssigkeit ihre rosenrothe Farbe, wird braungelb und besitzt nicht mehr die Eigenschaften der osmigsauren Salze; setzt man einen Ueberschuss von Kali hinzu, so wird das Ammoniak ausgetrieben und osmigsaures Kali wieder gebildet. Diese Reaction scheint zu zeigen, dass das osmigsaure Kali unter dem Einflusse des Ammoniaks zu einem Körper umgewandelt ist, den man *Osmiamid* nennen könnte und der durch die Formel:

$$Os\,O_2,\ N\,H_2$$

vorgestellt würde; dieser Körper kann sich durch Einwirkung des Kalihydrats wieder zu osmigsaurem Kali umbilden.

Es war mir unmöglich, das Osmiamid zu isoliren, denn es scheint sehr unbeständig zu sein; aber ich erhielt es in der Verbindung mit Salmiak.

Giesst man in eine Auflösung von osmigsaurem Kali Salmiak, so erhält man einen krystallinischen gelben, in Salmiak unlöslichen Niederschlag, der durch die Formel:

$$H\,Cl,\ N\,H_3 + Os\,O_2,\ N\,H_2$$

bezeichnet wird.

Diese Zusammensetzung ging aus folgenden Analysen hervor:

Bestimmung des Osmiums.

Erste Analyse.

Salz	0,315
Metall	0,169,

oder 53,6 Proc.

Zweite Analyse.

Salz	0,695
Metall	0,371,

oder 53,3 Proc.

Dritte Analyse.

Salz	0,384
Metall	0,206,

oder 53,6 Proc.

Vierte Analyse.

Salz	0,352
Metall	0,187,

oder 53,1 Proc.

Die Theorie giebt 53,7 Proc. Osmium.

Bestimmung des Chlors.

Salz	0,352
Chlorsilber	0,272
Chlor	0,066,

oder 18,7 Proc. Chlor.

Die Theorie giebt 19,1 Proc. Chlor.

Bestimmung des Wasserstoffes.

Salz	0,550
Wasser	0,135
Wasserstoff	0,015,

oder 2,7 Proc.

Die Theorie giebt 3,2 Proc.

Bestimmung des Stickstoffes.

Salz	0,521
Stickstoff	0,079,

oder 15,1 Proc.

Die Theorie giebt 15,2 Proc.

Man kann sich übrigens die Bildung dieses Körpers leicht durch folgende Formel erklären:

$$OsO_3, KO + 2(HCl, NH_3) =$$
$$= (OsO_2, NH_2) HCl, NH_3 + 2HO + ClK.$$

Ich habe mich überzeugt, dass bei der Einwirkung des Salmiaks auf osmigsaures Kali nur Chlorkalium und der gelbe Niederschlag, dessen Zusammensetzung ich eben gab, gebildet wird; ich betrachte den letztern Körper als eine Verbindung von Osmiamid und Salmiak.

Dieser Körper ist gelb, löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol und in Wasser, welches Ammoniaksalze enthält, er

zersetzt sich schnell in siedendem Wasser, wodurch ein Niederschlag von Osmiumoxyd entsteht und Dämpfe von Osmiumsäure gebildet werden.

Behandelt man ihn mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und osmigsaures Kali ist gebildet.

Durch die Wärme wird er zersetzt und hinterlässt einen Rückstand von völlig reinem Osmium; aus dieser Verbindung kann man Osmium mit der grössten Leichtigkeit darstellen; sie kann sogar bis zu einer gewissen Genauigkeit zur Bestimmung des in einer Lösung von osmiumsaurem Kali enthaltenen Osmiums dienen.

Man behandelt in der That osmiumsaures Kali mit Alkohol, welcher sofort osmigsaures Kali niederschlägt; dieses wird mit schwachem Alkohol, der es nicht auflöst, gewaschen; hierauf löst man es in kaltem Wasser und schlägt die Lösung durch Salmiak nieder.

Dieses Doppelsalz, mit salmiakhaltigem Wasser gewaschen und in einem Strome von Wasserstoff erhitzt, giebt völlig reines Osmium, welches Metallglanz zeigt und beim Verbrennen in Sauerstoffgas nur unwägbare Spuren Rückstand lässt.

Endlich habe ich die Einwirkung organischer Stoffe auf osmigsaures Kali geprüft; das Salz wird dadurch reducirt und giebt metallisches Osmium.

Von Chlor wird es zu osmiumsaurem Kali umgewandelt.

Osmigsaures Natron.

Dieses Salz zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem osmigsauren Kali; es wird eben so dargestellt und scheint nicht so leicht zu krystallisiren.

Es ist löslich in Wasser, seine Lösung ist rosenroth; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Alle Körper, welche das osmigsaure Kali zersetzen, wirken ähnlich auf das osmigsaure Natron ein.

Osmigsaures Ammoniak besteht nicht; bringt man ein osmigsaures Salz mit Ammoniak zusammen, so wird das Salz sofort reducirt.

Die Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bleisalze etc. sind unlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden.

Die osmige Säure scheint keine grosse Verwandtschaft zu den letztern Basen zu haben, denn die unlöslichen osmigsauren Salze zersetzen sich schnell und bilden Osmiumsäure und Osmiumoxyd.

Diess sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der neuen Classe von Salzen, welche die osmige Säure bildet.

Die in dieser Abhandlung verzeichneten Thatsachen sind aus einer umfassenden Abhandlung über das Osmium ausgezogen; ich wollte hier nur die Puncte berühren, welche sich an die Geschichte der Metallsäuren anreihen.

Rückblick.

Ich werde nun noch kurz die Hauptsachen, welche in meinen Untersuchungen über die Metallsäuren enthalten sind, wiederholen.

1) Ich habe versucht, die Sättigungscapacität der Thonsäure zu bestimmen, indem ich ein krystallisirtes thonsaures Kali darstellte, welches als ein neutrales Salz angesehen werden muss.

2) Alle Chemiker glaubten, dass sich das Eisen nur in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbinden könne, um Basen zu bilden. Durch die Aehnlichkeit des Eisens mit dem Mangan geleitet, gelang es mir, eine neue Verbindung von Eisen und Sauerstoff, welche schon lange aufgesucht worden war, zu entdecken. Diese neue Verbindung ist eine wirkliche Säure, die zur Formel:

$$Fe\ O_3$$

hat; diese Säure entspricht der Mangan- und Chromsäure; ich habe sie *Eisensäure* *) genannt.

3) Habe ich gefunden, dass Chlor, wenn es bei erhöhter Temperatur auf chromsaures Kali einwirkt, schöne Krystalle von Chromoxyd erzeugt. Dieses leicht auszuführende Verfahren wird immer zur Darstellung des krystallisirten Chromoxyds angewendet werden können.

*) Man hat mir in der letztern Zeit die Entdeckung der Eisensäure streitig machen wollen, indem man einige Bemerkungen aus einem alten Werke über Chemie anführt, in welchem gesagt wird, dass Eisen, mit Salpeter geglüht, eine rothe Färbung erzeugen könne. Ich werde hier nicht versuchen nachzuweisen, in wiefern dieser Einwand ungerecht ist; ich begnüge mich, blos zu sagen, dass mir eine Rothfärbung niemals schien eine neue Verbindung eines Metalles mit Sauerstoff zu charakterisiren, und deswegen ist ohne Zweifel die angeführte Thatsache in keinem neuern Werke *der Chemie aufgenommen* worden.

4) Das Chromchlorür kann, wenn es bis zum Rothglühen erhitzt wird, Chlor aufnehmen und Chlorid bilden, welches sich durch Wasser zersetzt.

5) Das Zinnoxydul und fast alle Metalloxyde können unter dem Einfluss von Alkali- und Salzlösungen ihr Hydratwasser verlieren.

6) Das Zinnoxydul kann in verschiedenen Zuständen erhalten werden; es kann braun, schwarz und roth sein.

7) Eine Kalilösung kann je nach der Concentration dem Zinnoxydul das Wasser entreissen, oder es in Zinn und Zinnsäure zerlegen.

8) Die zweite Verbindungsstufe des Zinns mit dem Sauerstoff verhält sich immer wie eine Säure; sie kann, wie die Phosphorsäure, sich mit verschiedenen Mengen Basis verbinden und bestimmte Salze bilden.

Die Säuren, welche in diese Salze eingehen, haben Namen erhalten, welche an die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure erinnern. Für die eine habe ich den Namen *Zinnsäure* beibehalten, die andere habe ich *Metazinnsäure* genannt. Ich habe nachgewiesen, dass die zwei Modificationen der Zinnsäure wirklich zwei verschiedene Säuren bilden, welche verschiedene Mengen Basis aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden.

9) Die Metazinnsäure verbindet sich mit dem Zinnoxydul und bildet damit ein gelbes Salz, das ich metazinnsaures Zinnoxydul genannt habe.

10) Das Wismuth kann eine Wismuthsäure bilden, die leicht zu isoliren ist und die Formel:

$$Bi_2\,O_4$$

hat; diese Formel bestätigt das Atomgewicht des Wismuths, welches aus der specifischen Wärme des Metalles und der seiner Verbindungen abgeleitet ist.

11) Die zweite Verbindungsstufe des Bleies mit dem Sauerstoff, welche die Formel:

$$Pb\,O_2$$

hat, ist nicht, wie man bis jetzt glaubte, ein indifferentes Oxyd; es ist eine wirkliche Metallsäure, die sich mit allen Basen vereinigen kann. Das bleisaure Kali ist durch seine schönen Krystalle merkwürdig.

12) Ich konnte wasserhaltige Mennige durch doppelte Zersetzung darstellen, indem ich bleisaures Kali mit einer Lösung von Bleioxyd in Alkali behandelte.

13) Die antimonige Säure verhält sich bei der Einwirkung von Basen wie antimonsaures Antimonoxyd.

14) Die Antimonsäure kann sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Kali verbinden; sie können durch folgende Formeln vorgestellt werden:

$$2\,Sb\,O_5,\ KO$$
$$Sb\,O_5,\ KO$$
$$Sb\,O_5,\ 2\,KO$$
$$Sb\,O_5,\ KO,\ HO.$$

Das letztere antimonsaure Salz bildet in Natronsalzen einen sehr wenig löslichen Niederschlag, der die Zusammensetzung $Sb\,O_5$, Na O, HO hat, wenn er bei 180° getrocknet worden ist. Dieses Salz kann als das beste Reagens auf Natronsalze betrachtet werden.

15) Das Kupfer bildet bei seiner Vereinigung mit Sauerstoff eine sehr wenig beständige Metallsäure, die sauerstoffhaltiger als das Oxyd ist.

16) Ich habe ein Verfahren angegeben, welches erlaubt, das Iridiumosmür leicht anzugreifen und vollkommen reines Osmium und Iridium darzustellen.

17) Man kannte unter den Sauerstoffverbindungen des Osmiums nur eine Säure; ich habe gezeigt, dass dieses Metall eine neue Säure bilden kann, die weniger Sauerstoff enthält als die Osmiumsäure; ich habe sie *osmige Säure* genannt und mit der Formel:

$$Os\,O_3$$

bezeichnet.

Die osmigsauren Salze sind beständig, lassen sich leicht darstellen und können zur Bereitung aller Osmiumverbindungen dienen.

XXIX.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod.

Von

M. E. Millon.

(*Annales de Chim. et de Phys.* *Nov.* 1844.)

Die Oxydation des Jods durch Salpetersäure hat sehr zahlreiche Untersuchungen veranlasst, welche zu wenig Interesse darbieten, als dass ich versuche, sie auseinander zu setzen. Diese Untersuchungen bezweckten vorzüglich die raschere Bereitung der Jodsäure. Ehe ich einer gänzlich verschiedenen Bereitungsmethode den Vorzug gab, musste ich sorgfältig die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod untersuchen. Der Zustand der Reinheit, in welchem ich die Salpetersäure anwandte, und die genaue Bestimmung ihres Wassergehaltes haben mir erlaubt, indem ich dieselbe als Mittel zur Darstellung der Jodsäure benutzte, deutlich genug alle Stadien ihrer Einwirkung zu erkennen und einige neue Thatsachen zu entdecken, unter andern die Existenz einer neuen Sauerstoffverbindung des Jods, welche sich durch JO_4 ausdrücken lässt. Die Existenz dieser letztern Verbindung, welche ich *Unterjodsäure* nennen werde, giebt einen interessanten Beitrag zur Geschichte des Jods; sie ist ausserdem für mich ein sehr schätzbarer Führer geworden bei dem Studium ganz neuer Producte, welche sich sowohl an die Jodsäure, als an die Unterjodsäure anschliessen, und die einfache Constitution derselben liefert wichtige Thatsachen zur Schätzung der allgemeinsten Bestrebungen der chemischen Verwandtschaft.

Ich begnüge mich, hier die Wirkung der Salpetersäure auf das Jod auseinander zu setzen; die Verbindungen, welche ich eben angedeutet habe, werden Gegenstand einer andern, dieser beigefügten Arbeit sein.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod variirt mit dem Wassergehalte der Säure.

1) Salpetersäure, welche 4 Aequivalente Wasser enthält, so wie eine noch wasserhaltigere, oxydirt das Jod nicht. Das in der Wärme darin gelöste Jod bringt eine violette Färbung hervor und schlägt sich beim Erkalten wieder nieder, ohne Jodsäure zu *bilden. Es erklärt* sich dieses Verhalten durch eine interessante

Erscheinung, welche die Salpetersäure von diesem Wassergehalte in Berührung mit Jodsäure selbst darbietet. Die Jodsäure löst sich ohne scheinbare Einwirkung darin auf; aber wenn man einige Blasen Stickstoffoxydgas in diese Lösung treten lässt, so reducirt die sich bildende salpetrige Säure sehr bald die Jodsäure, und Jod scheidet sich ab. Das Jod würde sich auf Kosten der verdünnten Salpetersäure nur zu einer salpetrigsauren Verbindung oxydiren können; aber indem diese letztere die Jodsäure reducirt, befindet sich das Jod in der verdünnten Salpetersäure zwischen zwei entgegengesetzten und ohne Zweifel gleichen Kräften, welche Gleichgewicht herbeiführen.

2) Sobald die Salpetersäure 2 bis 3 Aequivalente Wasser enthält, so oxydirt sie das Jod mit Hülfe der Wärme. Die salpetrige Säure, welche alsdann frei wird, greift die Jodsäure nicht mehr an, die sich bei hinreichender Concentration bildet. Die Jodsäure krystallisirt beim ruhigen Stehen in kleinen weissen Wärzchen, welche immer $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser zurückhalten, wie auch die Menge und Concentration der Salpetersäure sein mag. Diess ist die in Alkohol unlösliche Modification der Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser, $3\,JO_5 + HO$. Die so erhaltene Jodsäure ist frei von jeder Verbindung mit Salpetersäure.

Die zur Oxydation des Jods nothwendige Concentration der Salpetersäure erklärt sehr gut, warum es Sérullas gelang, das Jod zu oxydiren, indem er ein Gemenge von gewöhnlicher Salpetersäure mit rauchender Salpetersäure anwandte. Wenn sich diese letztere mit einer wasserhaltigen Salpetersäure mengt, führt sie dieser in der That wasserfreie Salpetersäure zu und vermindert so den Grad des Wassergehaltes.

$$(NO_5, 6\,HO) + 2\,NO_4 = 2\,(NO_5,\ 3\,HO) + NO_3.$$

3) Wenn der Salpetersäure eine beträchtlichere Menge rauchende Salpetersäure zugefügt wird, so löst sich das Jod in dem Gemenge, es entsteht eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich später Krystalle von Jodsäure absetzen. Dieser Umstand bietet kein anderes Interesse dar.

4) Enthält aber die Salpetersäure weniger als 2 Aequivalente Wasser und nicht zu viel salpetrige Säure, so erfolgt die Oxydation in der Kälte und ist von besondern Umständen begleitet.

Um diese letztere Reaction zu erhalten, sind noch einige Bedingungen in Bezug auf die Säure sowohl, als auf das Jod zu berücksichtigen.

Die Salpetersäure muss mit Sorgfalt durch Destillation von der Schwefelsäure getrennt werden, welche sich oft darin vorfindet. Das Jod kann nöthigenfalls so verwandt werden, wie es im Handel vorkommt, und es ist hinreichend, es sehr fein zu pulverisiren; besser ist es jedoch, Jod anzuwenden, welches durch Fällung von Jodchlorür mit Kali erhalten worden ist. Das Jod muss sogleich sorgfältig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Sobald das Jod und die Salpetersäure mit den angemessenen Vorsichtsmaassregeln bereitet worden sind, bringt man 10 bis 15 Grm. Jod in einen Glasmörser und giesst alsdann 120 bis 150 Grm. Salpetersäure mit 1 bis 2 Aequivalenten Wasser hinzu. Mit Hülfe des Pistills erneuert man die Berührungsflächen zwischen dem Metalloïde und der Säure. Nach einigen Augenblicken verschwindet das Jod und wandelt sich in ein voluminöses gelbes Pulver um. Man rührt einige Zeit um, und wenn nicht alles Jod sichtlich angegriffen worden ist, so lässt man die Säure einen Augenblick ruhig stehen und giesst sie sodann ab. Nachdem man wieder eine neue, der ersten gleiche Quantität Salpetersäure hinzugefügt hat, lässt man nochmals absetzen, und die Säure, welche oben aufschwimmt, wird immer abgegossen.

Das so erhaltene gelbe Pulver besteht in einer Verbindung von Salpetersäure mit Jod und Sauerstoff, worin die relativen Verhältnisse dieser beiden letztern Körper nicht dieselben wie die der Jodsäure sind. Dieses Pulver zersetzt sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit; in Gegenwart von Wasser zerfällt es in Jodsäure und Salpetersäure, mit Ausscheidung von Jod. Die Wärme bringt dieselbe Wirkung hervor; und wenn die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure einige Stunden gedauert hat, so ist die neue Verbindung durch Jodsäure ersetzt. Das gelbe Pulver konnte auf keine Weise getrennt werden, aber man gelangt durch die Zersetzung desselben zu einer andern, sehr beständigen gelben Verbindung, welche die Formel hat:

$$JO_4.$$

Diese neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff kann nur mit Beachtung mehrerer Vorsichtsmaassregeln erhalten werden, wie sie im Folgenden angegeben werden sollen.

Wenn die ursprüngliche Verbindung von der überschüssigen Salpetersäure getrennt worden ist, bringt man sie in einen Trichter, durch dessen mit Asbest geschlossene Oeffnung die dem Producte anhängende Salpetersäure abtropfen kann. Nach ungefähr 15 Minuten nimmt man das Product aus dem Trichter und bringt es auf einen trockenen Ziegelstein, welcher so lange der freien Luft ausgesetzt bleibt, als sich noch rauchende Dämpfe von Salpetersäure verbreiten. Sobald sich solche Dämpfe nicht mehr erzeugen, wird der Ziegel mit dem darauf befindlichen Producte über Kalkhydrat gestellt und mit einer Glocke bedeckt, bis das Product sein Aussehen nicht mehr verändert. Nach zwei oder drei Tagen wird das gelbe Pulver, welches auf der Oberfläche des Ziegels bleibt, entweder mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol gewaschen, oder besser, nach und nach mit Wasser und Alkohol, welche die Jodsäure und das der JO_4 (Unterjodsäure) beigemengte Jod entfernen.

Die Unterjodsäure wird sogleich auf ein Filter gebracht, welches man an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen lässt.

Im Verhältniss zur angewandten Menge Jod erhält man stets nur sehr kleine Quantitäten Unterjodsäure. 10 bis 15 Grm. Jod gaben bei den Bereitungen, welche am besten gelangen, nie mehr als 1 bis $1\frac{1}{2}$ Grm. des Products.

Es existiren jedoch noch andere Verfahrungsweisen, welche die Unterjodsäure in sehr ansehnlichen Quantitäten liefern und welche in einer dieser beigegebenen Arbeit angeführt werden sollen. Die Unterjodsäure selbst wird darin in ausführlicherer Weise behandelt sein. Wir führen hier nur die Resultate zweier Analysen an, welche mit einem mit Salpetersäure, erhaltenen Producte angestellt wurden.

Erste Analyse.

Gewicht der Substanz 1,187. Verlust an Sauerstoff 0,233.

Zweite Analyse.

Gewicht der Substanz 0,847. Verlust an Sauerstoff 0,171.

Die Rechnung ergiebt in 100 Theilen	20,18 Sauerstoff.
Erster Versuch	20,48.
Zweiter Versuch	20,07.

Behufs der Analyse bringt man die Substanz in eine Glasröhre von der Art, wie sie bei organischen Analysen verwandt werden; diese an einem Ende geschlossene und am Rande ihrer Oeffnung verschmolzene Röhre hat eine Länge von 25 bis 30 Centimetern. Wenn die Substanz an das hintere Ende der gewogenen Röhre gebracht ist, wiegt man von Neuem und hat so das Gewicht der Substanz; man bringt alsdann etwas sehr trocknen Asbest hinein, hierauf sehr reinen Kalk in einer Länge von 5 bis 6 Millimetern, und füllt zuletzt die Röhre wieder mit Asbest. Die so vorbereitete Röhre wiegt man von Neuem und verbindet sie alsdann mit einer gebogenen Röhre, die in eine graduirte Glocke über Quecksilber geleitet wird, wie bei der Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac. Man erwärmt hierauf die Jodverbindung; das Jod bindet sich an den Kalk, der Sauerstoff entweicht. Nach dem Erkalten wiegt man die Röhre wieder; der Verlust giebt das Gewicht des Sauerstoffes, welcher ausserdem noch gemessen werden kann; das Gasvolumen dient zur Controle der Genauigkeit des Versuchs. Diese Vorsicht ist in beiden hier ausgeführten Analysen gebraucht worden. Das Gewicht des Gases, aus dem Volumen berechnet, differirt gewöhnlich um 1 oder 2 Tausendtheile gegen das durch den Verlust gefundene Gewicht.

Der Versuch gewährt keine genauere Uebereinstimmung, aber diese Bestätigung ist für die Analyse völlig hinreichend.

Ich habe mich durch zwei directe Versuche überzeugt, dass man von der Einwirkung des Jods auf den Kalk unter obwaltenden Umständen nichts zu fürchten hat. In der That erhält man nicht die geringste Gewichtsveränderung, wenn man die Sauerstoffverbindung des Jods durch das doppelte oder dreifache Gewicht Jod ersetzt und dieses in demselben Apparate über Kalk verflüchtigt.

Lassen wir jetzt die Darstellung der Unterjodsäure bei Seite, so bieten die Einwirkungen der Salpetersäure auf das Jod zwei bemerkenswerthe Thatsachen dar:

1) Die Salpetersäure bildet ein Oxydationsmittel, welches je nach der darin enthaltenen Wassermenge verschieden wirkt; jedes Hydrat constituirt eine bestimmte Säure und ist in seiner Wirkung oft sehr von dem nächsten Hydrate entfernt.

2) Die Salpetersäure von der höchsten Concentration oxydirt das Jod in geringerem Grade als eine schwächere Säure. Diese beiden Thatsachen haben schon eine allgemeine Anwendung hinsichtlich der Wirkung der Salpetersäure auf Metalle gefunden.

XXX.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure und über die Verbindungen, welche daraus hervorgehen.

Von

M. E. Millon.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Novbr.* 1844.)

Gay-Lussac hat sich bei der allgemeinen Geschichte des Jods begnügt zu sagen, dass die Schwefelsäure die Jodsäure in Jod und Sauerstoff zersetze. H. Davy hat bei seinen Untersuchungen hierüber eine gelbe Verbindung angeführt, welche er als eine Verbindung beider Säuren betrachtet. Sérullas versuchte vergeblich, die von Davy bezeichnete Verbindung wieder darzustellen, und glaubte sich berechtigt, die Existenz derselben zu läugnen.

Die Prüfung dieser, dem Anscheine nach so einfachen, aber, wie man sieht, von den ausgezeichnetsten Chemikern dennoch bestrittenen Reaction hat mich zur Entdeckung mehrerer Thatsachen geführt, die ich in dieser Abhandlung niederlege und die noch beträchtlicherer Erweiterungen fähig sind.

Allgemeine Reactionen.

Wenn man die Wirkung des Schwefelsäurehydrats SO_3, HO auf die Jodsäure aufmerksam beobachtet, so bemerkt man folgende Erscheinungen:

Bei einer dem Kochpuncte der Schwefelsäure naheliegenden Temperatur löst dieselbe die Jodsäure im Verhältnisse von $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts. Ich habe gewöhnlich 150 Grm. Schwefelsäure auf 30 Grm. Jodsäure angewandt; das Gemenge wird in einen Platintiegel gebracht, welchen man mittelst der Berzelius'schen

Lampe erwärmt. Wenn man nach der Auflösung der Jodsäure fortfährt zu erwärmen, so findet eine reichliche Entwickelung von sehr reinem Sauerstoffgase statt, ohne beigemengtes Jod.

Sobald sich das Gas entwickelt, färbt sich die Flüssigkeit stark gelb, und diese Färbung wird nach der Gasentwickelung immer stärker, welche 15 oder 20 Minuten dauern kann, wenn man die Hitze mässigt und mit den oben angeführten Quantitäten arbeitet. Erhitzt man längere Zeit, ohne gerade die Temperatur zu erhöhen, so wird die Flüssigkeit grünlich, es kommt alsdann Jod zum Vorschein und begleitet die Sauerstoffentwickelung bis zuletzt.

Diese sehr auffallenden Erscheinungen, welche mit der Lösung der Jodsäure anfangen und mit ihrer vollständigen Zersetzung schliessen, werden in ihren verschiedenen Stadien von der Entstehung mehrerer Verbindungen begleitet, deren Existenz nur mit einer vollkommen trocknen Atmosphäre vereinbar ist, oder die nur mitten in concentrirter Schwefelsäure bestehen können. Diese ziemlich schwer zu beobachtenden Bedingungen legen dem Studium der zahlreichen Verbindungen, welche sich unter den angegebenen Umständen erzeugen, neue Hindernisse in den Weg.

Um in dieses Studium mehr Klarheit zu bringen, werde ich 1) den Fall untersuchen, wo die Schwefelsäure die Jodsäure ohne Zersetzung auflöst; 2) den Fall, wo der Sauerstoff sich unvollständig entwickelt; 3) den Fall, wo aller Sauerstoff, oder auch noch, wo der Sauerstoff und das Jod sich gleichzeitig entwickeln. Die beiden letztern Umstände stehen einander sehr nahe, wie man später sehen wird*).

Erstes Stadium der Reaction.

Lösung der Schwefelsäure ohne Sauerstöffentwickelung.

Sobald das Monohydrat der Schwefelsäure SO_3, HO eine dem Siedepuncte naheliegende Temperatur erlangt hat, wirft man nach und nach fein gepulverte Jodsäure in dieselbe. Die Jodsäure löst sich so lange, bis die Schwefelsäure ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts

---

*) Der Gang der Erscheinungen lässt sich in einem kleinen Glasballon sehr gut beobachten; aber die Säure greift das Gefäss stark an und die gewonnenen Producte würden Kalisalze enthalten. Man muss deshalb *Platingefässe*, Schalen oder Tiegel anwenden.

davon aufgenommen hat. Es ist rathsam, das Gemenge nach jedesmaligem Hinzubringen mit einem kleinen Platinspatel umzurühren. Wenn die Schwefelsäure gesättigt worden ist, lässt man das saure Gemenge erkalten und unter einer Glasglocke, welche sich in einer gefüllten Quecksilberwanne befindet, ruhig stehen. Nach fünf bis sechs Stunden erhält man einen Niederschlag von einer weissen pulverförmigen oder perlmutterartigen Substanz. Vermehrt sich dieser Niederschlag nicht mehr merklich, so giesst man die Säure ab und bringt das Pulver auf einen sehr trocknen Ziegelstein, den man augenblicklich über eine grosse Menge sehr concentrirte Schwefelsäure stellt. Das Ganze wird mit einer möglichst kleinen Glocke bedeckt, deren unterer Rand in Quecksilber taucht. Unter einer Glocke von grossen Dimensionen kann die Luft nicht so vollständig austrocknen, und das weisse Product, um das es sich handelt, eben so wie mehrere andere, welche untersucht werden sollen, würden sich darin nicht halten.

Die Analyse des eben erwähnten weissen Productes, so wie die aller folgenden Producte, beruht auf der genauen Bestimmung des Sauerstoffes und der Schwefelsäure.

Die Sauerstoffbestimmung geschieht nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methode. Nach diesem Principe wurde der Sauerstoff gemessen, allein die beständige Uebereinstimmung des Gewichts der erhaltenen Volumina mit dem directen Verluste erlaubte später dieses Mittel der Controle in Wegfall zu bringen.

Hält die Verbindung Schwefelsäure und Wasser zurück, so ist es sehr räthlich, auf die Oberfläche des Quecksilbers, auf welcher die zur Aufnahme des Gases bestimmte graduirte Glocke ruht, eine Schicht concentrirter Schwefelsäure zu bringen, und in die Zersetzungsröhre entweder vor oder nach dem Kalke noch eine kleine Menge mit Schwefelsäure imprägnirten Asbest hineinzubringen. Man ist hierbei gewiss, das Wasser zurückzuhalten und das Eindringen der dem Quecksilber und den Gefässwänden anhängenden Feuchtigkeit zu verhindern, welches durch die beim Erkalten der Röhre stattfindenden Temperaturschwankungen hervorgerufen werden könnte.

Die Schwefelsäure ist als schwefelsaurer Baryt bestimmt worden. Man zersetzt deshalb die in der Verbindung enthaltene Jodsäure mittelst *Chlorwasserstoff*säure, hierauf mit metallischem

Zink, filtrirt die Flüssigkeit sorgfältig, süsst aus und fällt sodann mit Chlorbaryum, indem man die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln anwendet.

Das weisse Pulver, welches sich aus der mit Jodsäure gesättigten Schwefelsäure absetzt, besteht aus einer Verbindung beider Säuren. Da diese Verbindung durch die feuchte Luft zersetzt wird, so ist sie Sérullas entgangen; ich selbst habe ihre Existenz nicht eher anerkannt, als bis ich die schnelle Veränderlichkeit dieses Products in einer nicht vollkommen ausgetrockneten Luft erwiesen hatte.

Die in Rede stehende Verbindung der Jodsäure mit der Schwefelsäure wurde analysirt, nachdem sie sich mehrere Tage auf einem sehr porösen Ziegelsteine über sehr concentrirter Schwefelsäure befunden hatte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gewicht der Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In Procenten
Erste Analyse	1,492	0,189	12,67
Zweite Analyse	1,285	0,168	12,99
		Berechnet	12,39.

Schwefelsäurebestimmung.

	Gew. d. Substanz.	Erhaltener schwefels. Baryt.	In Proc.
Erste Analyse	1,574	1,707	108,45
Zweite Analyse	1,949	2,094	109,92
		Berechnet	108,35.

Die berechneten Zahlen sind auf eine Verbindung gegründet, welche aus 3 Aequivalenten Schwefelsäure und 1 Aequivalent Jodsäure besteht, welche also dargestellt wird durch:

$$3\ SO_3, HO + JO_5, HO.$$

Es wäre indess möglich, dass die Jodsäure wasserfrei wäre, oder dass sie nur $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser enthielte. Diess ist ein Punct, über welchen die Analyse einen definitiven Schluss nicht erlaubt, welcher aber auch nur von sehr geringer Wichtigkeit ist.

Die Verbindung der Schwefelsäure mit der Jodsäure zersetzt sich sowohl in Berührung mit Wasser, als auch mit absolutem Alhohol augenblicklich. Sie ist noch nicht anderweitig studirt worden.

Diese Verbindung ist nicht die einzige, die sich erzeugen *kann; wenn man* die Schwefelsäure, welche den ersten Nieder-

schlag geliefert hat, sich ferner überlässt, so bilden sich nach einigen Tagen von Neuem Krystalle, und nach diesen wieder andere. Es sind diess immer Verbindungen der beiden angewandten Säuren, aber in wechselnden Verhältnissen. Die Quantität der verbundenen Schwefelsäure vermindert sich, je nachdem die Bildung des krystallinischen Niederschlags langsamer und beschränkter wird; die nach und nach erfolgten Niederschläge, von denen mehrere Analysen gemacht wurden, ergaben immer veränderliche Resultate, aus welchen es schwer sein würde, eine regelmässige Formel aufzustellen. Sie sind wahrscheinlich Gemenge der analysirten Verbindung mit einer Verbindung, welche ein Minimum von Schwefelsäure enthält und welche aus gleichen Aequivalenten Jodsäure und Schwefelsäure bestehen würde. Man hat indessen in den Analysen, welche hier anzuführen unnütz sein würde, nie weniger als 1½ Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Jodsäure gefunden.

Da die Verbindung der Jodsäure mit der Schwefelsäure in Berührung mit Wasser zersetzt wird, so war ich begierig zu erfahren, bis zu welchem Puncte sie sich in einer verdünntern Säure bilden würde. Ich nahm deshalb statt des Monohydrats der Schwefelsäure eine Säure mit 3 Aequivalenten Wasser. Die Lösung geschah mit grosser Leichtigkeit, und beim Erkalten setzte sich eine Verbindung der beiden Säuren ab, welche ein besonderes Interesse darbot. Die in die Verbindung eingegangene Schwefelsäure hatte alles Wasser zurückgehalten, mit dem sie ursprünglich verbunden war; die Verbindung musste durch die Formel ausgedrückt werden:

$$3\,(SO_3,\,3\,HO) + JO_5,\,HO, \text{ oder } 3\,SO_3 + JO_5 + 10\,HO.$$

Die Analyse ergab in der That folgende Resultate:

Sauerstoffbestimmung.

	Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Theilen.
Erster Versuch	1,250	0,136	10,88
Zweiter Versuch	1,129	0,115	10,18
		Nach der angegebenen Formel berechnet	10,87.

Schwefelsäurebestimmung.

Erster Versuch	2,092	1,947	93,06
Zweiter Versuch	1,615	1,488	93,13
		Berechnet	92,88.

Wenn die in der Schwefelsäure enthaltene Wassermenge wächst und bis zu 5 Aequivalenten steigt, so löst sich die Jodsäure noch immer, obwohl in geringerm Maasse. Sie schlägt sich nieder, während die Flüssigkeit noch warm ist, und ist überdiess frei von jeder Verbindung mit Schwefelsäure. Der Niederschlag besteht aus Jodsäure mit $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser und ist auf diese Weise mit grosser Leichtigkeit zu erhalten.

Lässt man Schwefelsäure mit einem Aequivalente Wasser auf Jodsäure einwirken, so wird durch kleine Theilchen organischer Substanzen oft genug etwas Jodsäure reducirt, oder es entwickelt sich, sobald die zur Auflösung gerade nothwendige Wärme überschritten wird, ein wenig Sauerstoffgas. In beiden Fällen bildet sich ein gelbes krystallinisches Product von eigenthümlicher Natur, welches im folgenden Abschnitte untersucht werden soll; da sich diese Verbindung aber selbst in sehr heisser Schwefelsäure absetzt, so kann man sie sehr gut trennen, indem man die Säure etwa nach einer Stunde abgiesst. Die weisse Verbindung der Jodsäure mit der Schwefelsäure kommt viel später zum Vorschein. Mit einer 3 Aequivalente Wasser enthaltenden Schwefelsäure kann man diese gelbe Verbindung nicht erhalten; ist in der Schwefelsäure nur 1 Aequivalent Wasser, so ist es sehr leicht, die Bildung derselben zu vermeiden.

Zweites Stadium der Reaction.

Auflösung der Jodsäure in Schwefelsäure mit schwacher Sauerstoffentwickelung.

Erwärmt man Jodsäure mit Schwefelsäure bis zur Sauerstoffentwickelung, so haben die dabei sich bildenden Verbindungen sogleich ein anderes Ansehen. Sie sind gelb; aber ihre Farbe und ihre Natur sind ganz verschieden.

Hört man auf, sobald sich einige Sauerstoffblasen entwickelt haben (bei 30 Grm. angewandter Jodsäure und 150 Grm. Schwefelsäure), so bildet sich selbst in der kochenden Schwefelsäure ein Niederschlag von vielen kleinen Blättchen, den man durch Abgiessen trennen kann.

Diese kleinen schwefelgelben Blättchen müssen auf einen Ziegel über Schwefelsäure gebracht und mit einer kleinen Glocke bedeckt werden.

Sie sind mehrere Male dargestellt worden und haben stets dasselbe Verhältniss von Schwefelsäure und Sauerstoff ergeben.

Sauerstoffbestimmung.

Erste Bereitung. — Nach der Entwickelung einer kleinen Menge Sauerstoff erhaltene Substanz.

	Substanz.	Sauerstoffverlust.	In 100 Theilen.
Erste Analyse	1,483	0,320	21,57
Zweite Analyse	1,926	0,420	21,80.

Zweite Bereitung. — Die von einer andern Operation herrührende Substanz wurde wie die vorhergehende erhalten.

Substanz.	Sauerstoffverlust.	In 100 Theilen.
1,686	0,369	21,88.

Dritte Darstellung. — Die Substanz wurde durch Eintauchen von Schwefel in das kochende Gemenge von Schwefelsäure und Jodsäure erhalten.

Substanz.	Sauerstoffverlust.	In 100 Theilen.
1,677	0,361	21,52.

Schwefelsäurebestimmung.

Erste Bereitung.

	Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
Erster Versuch	3,011	0,401	13,33
Zweiter Versuch	2,849	0,416	13,62.

Zweite Bereitung.

Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
2,031	0,271	13,34.

Dritte Bereitung.

Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
1,684	0,249	14,78.

Diese verschiedenen Resultate können nur mit folgender Formel übereinstimmen:

$$4\,JO_5 + JO_4 + SO_3,\ HO,$$

welche in 100 Theilen ergiebt:

Sauerstoff	21,95
schwefelsauren Baryt	13,51.

Andere Verbindung.

Lässt man die Sauerstoff-Entwickelung 7 bis 8 Minuten lang fortdauern, indem man immer auf 30 Grm. Jodsäure 150 Grm.

Monohydrat der Schwefelsäure anwendet, so setzen sich in der noch kochenden Flüssigkeit Krystalle ab, von gelber Farbe, die etwas dunkler ist als die der vorhergehenden Verbindung. Diese Krystalle müssen mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln getrennt und aufbewahrt werden.

Sauerstoffbestimmung.

Erste Bereitung.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
1,568	0,325	20,72.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
2,541	0,521	20,50.

Sauerstoffbestimmung.

Andere Bereitung.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
1,262	0,269	21,31.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
2,187	0,478	21,85.

Diese Analysen stimmen mit folgender Formel überein:

$$2\,JO_5 + JO_4 + SO_3,\,HO,$$

welche in 100 Theilen giebt:

Sauerstoff	20,73
schwefelsauren Baryt	21,59.

Die eben beschriebenen beiden Verbindungen:

$$4\,JO_5 + JO_4 + SO_3,\,HO$$
$$2\,JO_5 + JO_4 + SO_3,\,HO,$$

zersetzen sich in Berührung mit feuchter Luft, Wasser und Alkohol, in Schwefelsäure, Jodsäure und Jod. In dieser Umwandlung kann die JO_4 nicht bestehen und verschwindet gänzlich.

Diese Art der Zersetzung ist charakteristisch für die Producte, welche sich in Folge einer schwachen Entwickelung von Sauerstoff bilden.

In der Wärme sind diese Producte in Schwefelsäure sehr löslich, gänzlich unlöslich aber in erkalteter Schwefelsäure. Sie trennen sich, sobald man die Schwefelsäure kochend unter eine

Glocke bringt, wo man sie schützt, während die vorhergehenden Verbindungen sich nur nach einigen Stunden der Ruhe absetzen.

Es ist noch zu bemerken, dass diese Verbindungen nur eine kleine Menge Schwefelsäure enthalten; sie unterscheiden sich in dieser Beziehung sehr von den Verbindungen der Schwefelsäure und der Jodsäure, welche sich im ersten Stadium der Auflösung absetzen, und nicht weniger von den im dritten Stadium entstehenden Producten.

Drittes Stadium der Reaction.

Auflösung der Jodsäure in Schwefelsäure mit sehr lange anhaltender Sauerstoff-Entwickelung, oder auch mit gleichzeitiger Abscheidung von Jod und Sauerstoff.

Wenn man 20 bis 25 Minuten lang Sauerstoff entwickelt, indem man entweder die Bildung von Jod vermeidet, oder indem man aufhört, sobald diess erscheint, oder auch noch, indem man die überschüssige Menge Jod verflüchtigt, so erhält man eine Reihe Producte, die verschieden von den bis jetzt beschriebenen und verschieden unter sich sind, aber durch merkwürdige Analogien sowohl unter einander, als auch in einigen Puncten mit den vorhergehenden Verbindungen verbunden sind.

So bindet sich die Schwefelsäure in einem sehr grossen Verhältnisse an die Jodverbindung, welche entweder durch JO_4, oder durch $J_5\,O_{19}$ dargestellt werden muss. Für jedes Aequivalent Jod vereinigen sich diese neuen Verbindungen mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure. Dieses Verhältniss bleibt constant in dem ersten Niederschlage, welcher sich nur sehr langsam in der Schwefelsäure bildet. In dem zweiten Niederschlage, dessen Bildung 5 bis 6 Tage erfordert, ist das Verhältniss der Schwefelsäure geringer. Der dritte, sich noch später erzeugende Niederschlag enthält eine immer abnehmende Menge Schwefelsäure, und man erhält so Verbindungen, in welchen man immer JO_4 und $J_5\,O_{19}$ wiederfindet, wo aber die Menge der Schwefelsäure auf die Hälfte reducirt ist. Alle diese Verbindungen sind gelb, vom Citronengelben bis zum tiefsten Orange.

Alle zersetzen sich in Berührung mit feuchter Luft, Wasser und Alkohol. Wenn die Zersetzung heftig ist, liefern sie, wie die Verbindungen des zweiten Stadiums, Jod, Jodsäure und

Schwefelsäure. Wenn aber die Zersetzung langsam vor sich geht, in einer wenig feuchten Luft, so finden sich mit den vorigen Producten noch zwei neue, JO_4 und $J_5\ O_{19}$, welche später untersucht werden sollen. Die letztern Niederschläge, wie sie nach 8 oder 10 Tagen der Ruhe entstehen, sind geeigneter als die erstern, die beiden neuen Verbindungen von Jod und Sauerstoff zu liefern. Sie werden auf eine Art und Weise gereinigt, welche später in einem besondern Artikel beschrieben werden wird.

Hier folgen die Analysen mehrerer unter den angegebenen verschiedenen Umständen gebildeter Producte.

Diese Verbindungen müssen wie die vorhergehenden aufbewahrt, in einer abgeschlossenen und sehr trocknen Atmosphäre sorgfältig geschützt und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet werden.

A. Citronengelbe, warzenförmige Verbindung, erhalten nach einer sehr anhaltenden Sauerstoff-Entwickelung ohne Erzeugung von Jod.

Sauerstoffbestimmung.

1. Niederschlag.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
1,358	0,166	12,22.

Schwefelsäurebestimmung.

Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
1,885	1,687	89,49.

B. Citronengelbe, warzenförmige Verbindung, erhalten nach einer bis zur Erzeugung von Joddampf fortgesetzten reichlichen Sauerstoff-Entwickelung.

Sauerstoffbestimmung.

	Substanz.	Verlust an Sauerstoff.	In 100 Th.
Erster Versuch	1,497	0,189	12,62
Zweiter Versuch	1,776	0,223	12,55.

Schwefelsäurebestimmung.

	Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
Erster Versuch	2,237	2,045	91,41
Zweiter Versuch	2,154	1,955	90,76.

Nach der Formel:

$$JO_4 + 2\,SO_3,\ HO$$

berechnet, erhält man:

		Versuch.
1) Für den Sauerstoff	12,47	12,22 12,62 12,55.
2) Für schwefelsauren Baryt	90,89	89,49 91,41 90,76.

C. Orangegelbe Verbindung in Form krystallinischer Krusten, in Folge einer sehr reichlichen Sauerstoff- und Joderzeugung gebildet und nach einem Tage der Ruhe abgesetzt.

Sauerstoffbestimmung.

	Substanz.	Sauerstoffverlust.	In 100 Th.
Erster Versuch	1,399	0,161	11,50
Zweiter Versuch	1,350	0,154	11,40.

Schwefelsäurebestimmung.

	Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
Erster Versuch	1,844	1,683	91,26
Zweiter Versuch	1,632	1,493	91,48.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel:

$$J_5\,O_{19} + 10\,SO_3,\ HO$$

überein, nach welcher man erhält:

		Versuch.
1) Für Sauerstoff	11,92	11,50 11,40.
2) Für schwefelsauren Baryt	91,65	91,26 91,48.

Ich führe hier die zahlreichen Resultate der Analysen, welche über die Producte der zweiten und dritten Bildung angestellt wurden, nicht an; das Verhältniss der Schwefelsäure nimmt fortwährend ab, bis es ungefähr auf die Hälfte reducirt ist. Diese äusserste Grenze ist jedoch nie erreicht worden; es wurde bald $\frac{1}{3}$, bald $\frac{1}{5}$ Aequivalent Schwefelsäure immer im Ueberschuss erhalten.

Indem man die in den verschiedenen Stadien der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure erhaltenen Verbindungen überblickt, erhält man:

Erstes Stadium.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser	1) $3\,(SO_3, HO) + JO_5, HO$. 2) Verbindungen von SO_3, HO und JO_5, HO, die aber weniger Schwefelsäure als die vorhergehende enthalten.
Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wasser	3) $3\,(SO_3, 3HO) + JO_5, HO$. 4) Verbindungen von $SO_3, 3HO$ und JO_5, HO, die weniger Schwefelsäure als die vorige enthalten.
Schwefelsäure mit 5 Aeq. Wasser	$3\,JO_5 + H$.

Zweites Stadium.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser	1) $4\,JO_5 + JO_4 + SO_3, HO$. 2) $2\,JO_5 + JO_4 + SO_3, HO$.

Drittes Stadium.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser	1) $JO_4 + 2\,(SO_3, HO)$. 2) Verbindungen von SO_3, HO und JO_4, weniger Schwefelsäure als die vorige enthaltend. 3) $J_5\,O_{19} + 10\,(SO_3, HO)$. 4) Verbindungen von SO_3, HO und $J_5\,O_{19}$, weniger Schwefelsäure als die vorige enthaltend.

Diese sehr zahlreichen Producte sind jedoch nicht die einzigen, welche sich erzeugen können; ich habe die Gewissheit erlangt, dass aus der Vereinigung zweier vorhergehender Verbindungen noch complicirtere Producte entstehen können. So erhielt ich, indem ich eine beträchtlichere Menge Schwefelsäure und Jodsäure anwandte (500 Grm. von der erstern und 100 Grm. von der zweiten), nach einer anhaltenden Sauerstoff-Entwickelung, eine sehr reichliche Menge einer krystallinischen Verbindung von orangegelber Farbe, die sich in der sauren Flüssigkeit

in dem Augenblicke bildet, wo diese die umgebende Temperatur annimmt.

Die Analyse dieses Productes ergab Zahlen, die von den unter den vorhergehenden Umständen erhaltenen verschieden sind.

Sauerstoffbestimmung.

	Substanz.	Verlust.	In 100 Theilen.
Erster Versuch	1,832	0,334	18,23
Zweiter Versuch	2,184	0,406	18,59.

Schwefelsäurebestimmung.

	Substanz.	Schwefelsaurer Baryt.	In 100 Th.
Erster Versuch	3,219	1,468	45,60
Zweiter Versuch	2,586	1,146	45,41.

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

$$(2\,JO_5 + JO_4 + SO_3, HO) + (J\,O_4 + 2\,S\,O_3, HO).$$

Letztes Glied der 2. Reihe. Erstes Glied der 3. Reihe.

Die Berechnung ergiebt in der That:

	Rechnung.	Versuch.
Sauerstoff	18,07	1) 18,23 2) 18,59.
Schwefelsauren Baryt	43,92	1) 45,60 2) 44,31.

Es ist diess eine Verbindung, in der das letzte Glied der zweiten Reihe mit dem ersten Gliede der dritten Reihe verbunden ist.

Wenn man die Umstände abändert, so kann man dahin gelangen, noch andere Verbindungen zu bestimmen, verschieden von den bis jetzt beschriebenen. Wendet man auf 150 Grm. Schwefelsäure 40 bis 50 Grm. Jodsäure an, anstatt 30, und richtet man die Hinzubringung dieser letztern so ein, dass in einer und derselben Schwefelsäure alle Stadien der Reaction stattfinden, so erhält man ein weiches und breiartiges Product, welches unmöglich mit den vorhergehenden Producten verwechselt, noch für ein Gemenge angesehen werden kann.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass nach der angewandten Trennung die unlöslichen und krystallisirbaren Producte nur in der Kälte analysirt wurden; wenn lösliche Verbindungen der

Schwefelsäure mit JO_5, JO, $J_5 O_{19}$, oder mit noch andern Sauerstoffverbindungen des Jods existiren, so mussten mir diese entgehen; aber die Producte, welche beschrieben wurden, genügen hoffentlich, den Gesichtspunct anzudeuten, welchen ich eingenommen habe. Es genügt, einen Blick auf die eben bezeichneten Formeln zu werfen, um von der Neuheit ihres Aussehens überrascht zu werden.

Welcher Reihe von Verbindungen lassen sich diese eigenthümlichen Producte anschliessen?

Wie lässt sich ihre Constitution darstellen?

Welche Vorstellung kann man sich über ihre Bildung machen?

Diess sind Fragen, welche sich beim Studium dieser verschiedenen Producte herausstellen, denn sie betreffen namentlich den theoretischen und wissenschaftlichen Gesichtspunct der Chemie.

Die durch ihre Formeln als Verbindungen zweier oder dreier Säuren dargestellten Producte scheinen in diesem Augenblicke einer andern Deutung nicht fähig.

Es sind zusammengesetzte Producte, welche aus mehreren unter sich verbundenen Säuren hervorgegangen sind, die zu einander in einem ganz augenscheinlichen Gegensatze, wenn man will, in einem elektrischen Gegensatze zu einander stehen, wie diess bei einem alkalischen Oxyde in Gegenwart einer energischen Säure der Fall ist.

Diese bestimmte und verschiedene Vereinigung mehrerer starker Säuren bezeichnet deutlich den Charakter der Neuheit der aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodsäure entstehenden Producte.

Man könnte an der wirklichen Verbindung zweier Mineralsäuren unter sich zweifeln. Die von Gay-Lussac beschriebene Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure ist in der That von mehreren Chemikern bestritten.

Die Producte, welche aus der Vereinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure und salpetriger Säure hervorgehen, sind kaum angezeigt. Die Analyse einer dieser Verbindungen ist in Folge einer besondern systematischen Vorstellung gemacht worden.

Verbindungen, wie

$$JO_5, HO + 3\,SO_3, HO$$
$$2\,JO_5 + JO_4 + SO_3, HO$$
$$JO_4 + 2\,SO_3, HO \text{ u. s. w.}$$

lassen keine Ungewissheit zu.

Es ist noch hinzuzufügen, dass sich die Mineralsäuren unter sich zu zweien, zu dreien und in veränderlichen Verhältnissen verbinden und dass die Verbindungen unter den Umständen, wo sie sich bilden, die Form, die Constitution und die Stabilität der am besten bestimmten Producte besitzen.

Dieser Schluss führt zum Nachdenken über den Antagonismus, d. h. über die reciproke Verwandtschaft der Säuren und Basen. Man bemerkt hier einen verschiedenen Antagonismus; diese Säuren bilden mit anderen Säuren regelmässig constituirte Verbindungen. Man darf deshalb gewiss den Antagonismus der Säuren und Basen noch nicht verwerfen. Man muss bedenken, dass die Verwandtschaft, welche die Vereinigung starker Säuren mit starken Basen vermittelt, den Bedingungen untergeordnet ist, unter welchen man immer gearbeitet hat, ohne genau auf ihren Einfluss Rücksicht zu nehmen. Diese Bedingungen liegen in dem lösenden Mittel. In einem Mittel wie Wasser, atmosphärische Luft, verbinden sich die Säuren mit den Basen; die Säuren stossen sich darin gegenseitig ab; die Basen ersetzen sich und entfernen sich gegenseitig von einander. In einem Mittel wie Schwefelsäure sind die Bedingungen der Verwandtschaft andere; die Säuren verbinden sich mit einander und bilden zusammengesetzte Producte. Pelouze hat gezeigt, welche Störungen die gewöhnlichen Verwandtschaftsverhältnisse erleiden, indem er Alkohol anstatt Wasser als Lösungsmittel anwandte; die Essigsäure wird in einer alkoholischen Lösung durch Kohlensäure ersetzt. Indem H. Rose das Wasser bei einer grossen Anzahl von Reactionen ausschloss, zeigte er, welche sonderbare Verbindungen man hervorrufen könne. Ich selbst konnte wasserfreie Schwefelsäure über kohlensaurem Kali verdichten und in Berührung mit diesem die Säure durch Wärme flüssig machen, eine Stunde lang destilliren, ohne Kohlensäure in irgend einer Form zu entwickeln.

Man muss daher die chemische Verwandtschaft unter den verschiedensten Bedingungen beobachten und alle Umstände, welche sie begleiten, berücksichtigen.

Die verschiedenen Mittel, in denen man arbeitet, gestatten bisweilen eine Ausnahme in der allgemeinen Anordnung und in den Regeln, welche sie feststéllen. Bei der Bestimmung der speciellen Verwandtschaften gelangt man alsdann dahin, dass die Einwirkungen des Mittels Grenzen finden, wo entgegengesetzte Kräfte sie beherrschen und sie vernichten; so wie die Gegenwart des Wassers die Vereinigung von Säuren und Basen erleichtert, so giebt es Salze, in welchen das Wasser Säure und Base trennt. Bei gewissen salpetersauren Quecksilbersalzen ist diess der Fall.

Das Princip der Vereinigung der Säuren unter sich, wenn diese in einem sauren Mittel, vor feuchter Luft geschützt, vor sich geht, wie zum Beispiel der Schwefelsäure und der Jodsäure, lässt sich noch bei den Brechweinsteinen und den Alaunen mitten im Wasser, ungeachtet des Einflusses des Wassers, verfolgen. Da sich das zweifach-weinsaure Kali mit Borsäure, arseniger Säure und Arseniksäure eben so vereinigt wie mit Chromoxyd, Eisenoxyd (Sesquioxyd) und Antimonoxyd, so begreift man, dass es rationeller sein würde, diese letztern beständig als Säuren zu betrachten.

Aus dem Studium der Verbindungen, welche durch die Wirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure entstehen, kann man im Allgemeinen schliessen, dass das Bestreben der Säuren, sich mit einander zu verbinden, nicht geringer ist als das der Säuren mit Basen und vielleicht auch das der Basen unter sich. Dieses Bestreben giebt sich namentlich unter den verschiedenen Zuständen der Atmosphäre und des Mittels zu erkennen, aber es beharrt in einem Lösungs-Mittel, welches man als dergleichen Vereinigungen hinderlich betrachten kann.

Wir finden in dieser Tendenz eine Erklärung für gewisse Verbindungen, wie für die Brechweinsteine und Alaune, welche bis jetzt eine Art Abweichung in der Constitution dargeboten haben. Indem wir fortan der Thonerde, dem Eisenoxyde und den Oxyden, deren Formel

$$M_2O_3$$

ist, die Rolle einer Säure zugestehen und die Verbindungen, welche sie bilden, den Verbindungen der Schwefelsäure mit der Jodsäure und Unterjodsäure an die Seite stellen, glauben wir, die allgemeine Kenntniss und die Geschichte dieser Verbindungen zu erleichtern.

XXXI.

Ueber zwei neue Sauerstoffverbindungen des Jods.

Von

M. E. Millon.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Novbr.* 1844. *p.* 353.)

Bei der Untersuchung der Verbindungen, welche aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure entstehen, erwähnte ich die Existenz zweier neuer Sauerstoffverbindungen des Jods JO_4 und $J_5 O_{19}$. Ich nannte die erstere *Unterjodsäure*, die zweite werde ich *Niederjodsäure* (*acide sous-hypojodique*) nennen.

Der Zweck dieser Arbeit ist, einige Eigenschaften dieser neuen Säuren zu bestimmen und einfachere Darstellungsweisen anzugeben.

Unterjodsäure.

Die Wirkung der Salpetersäure mit 1 oder 2 Aequivalenten Wasser auf das Jod kann, wie man oben gesehen hat, sehr leicht auf die Darstellung der Unterjodsäure führen; dieser Vorgang liefert zwar das reinste Product, aber man erhält dadurch nur sehr kleine Mengen, während man viel Salpetersäure in einem schwer zu erlangenden Zustande der Reinheit und der Concentration anwenden muss. Es ist diess ein Mittel, um die Unterjodsäure zu erzeugen, aber nicht, um sie darzustellen. Die weiter oben durch $JO_4 + 2\,SO_3\,HO$ dargestellte Verbindung kann die Unterjodsäure auch liefern; die ersten Niederschläge geben davon weniger als die letztern, es liefern aber beide noch eine zu kleine Menge, um daran alle Eigenschaften leicht studiren zu können. In jedem Falle erhält man die Unterjodsäure aus $JO_4 + 2\,SO_3\,HO$, oder aus den letzten Niederschlägen der analogen Verbindung, in denen die Schwefelsäuremenge geringer ist, wenn man diese Producte sogleich in eine trockene Atmosphäre über concentrirte Schwefelsäure bringt und sie nachher zwei bis drei Tage lang der feuchten Luft aussetzt. Das Product zersetzt sich in Berührung mit Feuchtigkeit, die Schwefelsäure zieht Wasser an, und JO_4 zerfällt in grosser Menge in Jod und Jodsäure, während nur ein kleiner Theil unzersetzt bleibt. Diesen wäscht man mit Wasser und Alkohol. Die in diesen beiden Lösungsmitteln gänzlich unlösliche Unterjodsäure wird so von Jod und Jodsäure getrennt.

Bei dieser Bereitung hält die Unterjodsäure stets ungefähr $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure zurück, welche weder durch die anhaltendsten Waschungen, noch durch 14 Tage fortgesetztes Stehenlassen in Wasser oder Alkohol davon getrennt werden konnte.

Um zu einer ergiebigern Bereitungsart der Unterjodsäure zu gelangen, muss man vorher die Niederjodsäure darstellen. Diese letzte Verbindung erhält man in grosser Menge, wenn man die Verbindung

$$J_5\,O_{19} + 10\,SO_3,\,HO$$

eben so behandelt, wie es für $JO_4 + 2\,SO_3\,HO$ eben angegeben wurde. Bei Berücksichtigung der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln bildet sich nur sehr wenig Jod und Jodsäure wegen der langsamen Zersetzung dieser Schwefelsäureverbinduug in feuchter Luft. Da das Product eine grosse Beständigkeit besitzt, so pulverisirt man es, behandelt es mit Wasser und Alkohol und trocknet es sodann; es bleibt jetzt nichts mehr übrig, als dasselbe in Unterjodsäure umzuwandeln. Diese Umwandlung wird leicht durch behutsame Anwendung der Wärme bewirkt (130 bis 150 Grad). $J_5\,O_{19}$ in eine Glasröhre gebracht und im Metallbade eine oder zwei Stunden lang erwärmt, lässt eine gewisse Quantität Jod entweichen, welche sich nicht vermehrt, wenn die eben angedeuteten Temperaturgrenzen nicht überschritten werden. $J_5\,O_{19}$ ist alsdann gänzlich in JO_4 umgebildet, wie es sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$4\,J_5\,O_{19} = J_{20}\,O_{76} = J_{19}\,O_{76} + J = 19\,JO_4 + J.$$

Der zwanzigste Theil des in der Niederjodsäure enthaltenen Jods entweicht also im freien Zustande.

Da sich indess die Unterjodsäure selbst bei einer etwas erhöhten Temperatur zersetzt, und da übrigens das erhaltene Product etwas unzersetztes Jod zurückhält, so reinigt man die Unterjodsäure durch Waschen mit Wasser und mit Alkohol, alsdann wird sie sogleich getrocknet.

Um es kurz zu wiederholen, so erhält man die Unterjodsäure in beträchtlicherer Menge, wenn man in einem Platintiegel 30 Grm. Jodsäure und 150 Grm. Schwefelsäuremonohydrat bis zur reichlichen Entwickelung von Sauerstoff und später von Jod und Sauerstoff erwärmt. Die Schwefelsäure färbt sich dunkelgrün; man bringt sie unter eine Glocke, deren innerer Rand in die Fugen eines für dieselbe geschnittenen Steines passt; nach zwei

oder drei Tagen setzen sich gelbliche krystallinische Krusten ab, welche man auf einem porösen Ziegelsteine über Schwefelsäure unter einer Glasglocke trocknet. Wenn nach zwei oder drei Tagen die anhangende Schwefelsäure entfernt ist, so setzt man die krystallinischen Krusten der feuchten Luft aus, pulverisirt sie, behandelt sie alsdann nach und nach mit Wasser und Alkohol und erhält auf diese Weise die Niederjodsäure. Diese letztere liefert beim mässigen Erhitzen die Unterjodsäure. Dieser Theil der Operation wurde schon hinreichend auseinandergesetzt.

Man sieht, dass diese Methode zu gleicher Zeit zwei neue Jodsäuren liefert.

Die Unterjodsäure ist ein amorphes Pulver von mehr oder weniger lebhaft gelber Farbe. Durch Salpetersäure erhalten, ist sie schön schwefelgelb; die aus der Zersetzung der Schwefelsäureverbindungen erhaltene und diejenige, welche man nicht von einem Procente beigemengter Schwefelsäure befreien kann, besitzt eine mattere, leicht ockergelbe Farbe.

Das lebhafteste Licht verändert sie nur ausserordentlich langsam.

Sie hält sich in trockner und feuchter Luft und ist nicht hygroskopisch.

Wärme zersetzt sie bei 170 bis 180 Grad.

Sie zerlegt sich alsdann, ohne irgend eine Zwischenverbindung einzugehen, in Jod und Jodsäure.

In kaltem Wasser ist sie unlöslich und unveränderlich; kochendes Wasser zersetzt sie schnell in Jod und Jodsäure.

Alkohol löst sie nicht auf und wirkt überhaupt nicht auf ihre Elemente.

Salpetersäure greift sie in der Kälte nicht an, in der Wärme aber erleidet sie dieselbe Umwandlung als durch Wasser.

Kalte Schwefelsäure löst sie nicht und scheint sich nicht mit ihr zu verbinden; in der Wärme aber löst sie sich darin in beträchtlicher Menge und setzt beim Erkalten die oben erwähnte Schwefelsäureverbindung

$$JO_4 + 2\ SO\ \ ,\ HO$$

ab.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie sehr schnell, es bildet sich Jodchlorür und Chlor entwickelt sich, wenn die Lösung concentrirt war.

D. Das Product wurde durch zweimaliges Behandeln von JO_4 mit Natron in Gegenwart von Alkohol erhalten und nach jeder Behandlung mit dem Alkali durch Wasser zersetzt. (Die Schwefelsäure war gänzlich entfernt.)

Substanz.	Sauerstoffverlust.	In Procenten.
0,983	0,190	19,32.

Nach den angegebenen analytischen Details brauche ich mich nicht weiter bei der Niederjodsäure zu verweilen. Man sieht, dass man durch die Unterjodsäure mit grosser Leichtigkeit zu dieser Säure gelangt, und dass man die Niederjodsäure wieder in Unterjodsäure zurückführen kann.

Die durch ihre Constitution der JO_4 so nahe stehende $J_5\,O_{19}$ gleicht derselben ausserdem auch in allen ihren Eigenschaften, selbst in der Beständigkeit im Lichte, in trockner und feuchter Luft, in analogen Modificationen durch Wasser, Alkohol und Säuren.

Die Farbe ist jedoch etwas mehr ockergelb, kaltes Wasser verändert sie merklich, obschon nur mit ausserordentlicher Langsamkeit; endlich theilen ihr die Alkalien in alkoholischer Lösung eine violette Farbe mit, sehr verschieden von der, welche die Unterjodsäure unter gleichen Umständen darbietet.

Bei den analysirten Producten konnte man sehen, dass die Alkalien, welche der JO_4 den Sauerstoff entreissen, um sie in $J_5\,O_{19}$ umzuwandeln, die Reduction nicht weiter fortsetzen. Die wiederholte Einwirkung des Natrons auf ein und dasselbe Product hat die analytischen Resultate nicht verändert, und es ist schwer, die Wirkung der Alkalien auf ein und dasselbe Product mehr als zwei Mal zu wiederholen, weil man bei jeder Operation eine grosse Menge davon zerstört. 20 Grm. des ursprünglichen Productes liefern nicht mehr als 1 Grm. nach einer solchen Behandlung.

Nichts desto weniger würde es möglich sein, dass man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Jodsäure eine Verbindung mit weniger Sauerstoff erhielte als die beiden eben beschriebenen Säuren, die sich mehr der JO_3 nähern, oder diese Verbindung selbst darstellen würde; aber, obschon ich diesen Gedanken hegte, so habe ich doch keiner Thatsache begegnet, welche mir erlaubt hätte, denselben zu bestätigen.

Um es kurz zu wiederholen, so giebt die Unterjodsäure JO_4 einen Ausdruck, welcher mit der Unterchlorsäure $Cl\,O_4$ correspondirt. Die Niederjodsäure $J_5\,O_{19}$ stellt sich den Sauerstoffverbindungen des Chlors $Cl_3\,O_{13}$, $Cl_3\,O_{17}$ an die Seite, welche ich in einer frühern Arbeit beschrieben habe. Diese Verbindung bot mir bei dem Studium Vortheile dar, denen ich grossen Werth beigelegt habe; man erhält sie auf zwei sehr verschiedenen Wegen rein; sie lässt sich ohne Schwierigkeit behandeln und reinigen, und die analytische Methode, mittelst welcher ich ihre Zusammensetzung bestimmt habe, ist einer grossen Genauigkeit fähig. Ihre Existenz wird von den Chemikern sehr leicht wiedererkannt werden, welche die Erfahrung statt der vorgefassten systematischen Ideen befragen wollen.

Die dem Anscheine nach sehr sonderbare Formel dieser letztern Verbindung wird verschwinden, wenn man die von Regnault für die Interpretation gewisser organischer Gruppen vorgeschlagenen Principien auf diese Verbindung wie auf die Verbindungen des Chlors anwenden will.

Man hat in der That, wenn man die Sauerstoffverbindungen des Jods auf eine einzige Gruppe zurückführt, welche sich durch Substitution eines Aequivalents Jod durch ein Aequivalent Sauerstoff verändern kann, und wenn man alsdann die Hauptgruppe mit der so modificirten Gruppe verbindet:

Unterjodsäure JO_7; Hauptgruppe.
Jodige Säure? JO_6, $J = 2\,JO_3$; durch Substitution veränderte Gruppe.
Jodsäure $2\,JO_5 = JO_7 + JO_3$;
Unterjodsäure $4\,JO_4 = JO_7 + 3\,JO_3$;
Niederjodsäure $J_5\,O_{19} = JO_7 + 4\,JO_3$.

XXXII.
Bemerkungen über Jodkalium.

Von

F. P. Dulk.

In dem ersten Hefte des XXXIV. Bandes von diesem Journal S. 42 hat Herr Schönbein „Einige Notizen über das Jodkalium“ mitgetheilt, die mich zu einigen Bemerkungen und zur Anstellung einiger Versuche veranlasst haben. Da diese sich auf Schönbein's Abhandlung beziehen, so werde ich dieselbe grossentheils wörtlich anzuführen genöthigt sein.

Gleich im Anfange des Aufsatzes wird es als eine allen Chemikern wohlbekannte Thatsache bezeichnet, dass stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Jodkalium nicht zersetze, d. h. kein Jod aus diesem Salze abscheide, dass folglich Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure nicht gebläut wird. Hier sind verschiedene Erfolge für gleiche genommen, denn daraus, dass durch verdünnte Schwefelsäure Jodkaliumkleister nicht gebläut wird, folgt zwar, dass durch dieselbe kein Jod aus diesem Salze abgeschieden wird, keinesweges aber, dass auch das Salz ganz unzersetzt bleibe. Eine Zersetzung desselben muss erfolgen und erfolgt in der That, nämlich entsprechend der Acidität der angewandten Säure; aber es kann nicht Jod, sondern es muss Jodwasserstoff abgeschieden werden, aus dem durch Chlor sogleich oder durch den Sauerstoff der Luft in längerer Zeit, wovon weiter unten, das Jod abgeschieden wird. Eben so bekannt ist die folgende Angabe, dass, wenn das Jodkalium auch nur Spuren von jodsaurem Kali enthält, Stärkemehl deutlich gebläut wird auf den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure u. s. w., und dass diess die empfindlichste Prüfung ist.

Die von Schönbein geprüften Sorten Jodkalium, wie sie im Handel vorkommen, zeigten sich frei von jodsaurem Kali, wogegen ein mit grosser Sorgfalt bereitetes und deshalb für chemisch rein erklärtes Salz starke Reaction hervorbrachte. Alles Jodkalium nämlich, welches durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mittelst kohlensauren Kali's bereitet wird, zeigt die fragliche Reaction nicht. Was aber das Jodkalium betrifft, das man durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mittelst *Kalihydrat* erhält, *so vermag dasselbe*, *je nach den Umständen*, *den Kleister*

zu bläuen, oder auch nicht. Wenn das angewandte Kalihydrat, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, den Jodkaliumkleister bläut, so wird auch das hiervon erhaltene Jodkalium bei Zusatz einer Säure den Kleister färben; besitzt aber das Kalihydrat die erwähnte Eigenschaft nicht, so vermag auch das daraus gewonnene Jodkalium den Stärkekleister nicht zu bläuen. Am Schlusse des Aufsatzes, den ich hier heranziehe, erinnert S. an eine von ihm gemachte Beobachtung, die er schon in seinem Werkchen: „Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege," angeführt habe. Schmilzt man nämlich auch nur kurze Zeit Kalihydrat in Berührung mit der atmosphärischen Luft, so wird dieses, wenn aufgelöst in Wasser und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, den in diese Lösung gebrachten Jodkaliumkleister merklich bläuen, überhaupt sich gerade so verhalten wie Kalilösung, die längere Zeit mit einer Ozonatmosphäre behandelt und ebenfalls mit Schwefelsäure übersättigt worden. Die blaue Reaction, fügt S. hinzu, muss, da sie hier nicht von jodsaurem Kali herrühren kann, in irgend einer andern Verbindung, welche sich beim Glühen des Kalihydrats an der Luft bildet, ihre nächste Veranlassung haben. Sollte etwa diese Verbindung Kaliumsuperoxyd sein? S. hat in seinem Werkchen die Gründe angegeben, warum er diese Ansicht nicht theile.

Diese auffallenden Angaben erregten in mir den Wunsch, die wirkliche Ursache der von S. beobachteten Erscheinungen, bei denen sich doch kein Irrthum annehmen liess, zu ermitteln. Es wurde also etwas Kalihydrat in einem silbernen Löffel geschmolzen, dieses in destillirtem Wasser aufgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt und dann Jodkaliumkleister zugesetzt, worauf jedesmal bei mehrmaliger Wiederholung eine röthlich-violette Färbung eintrat. Da indessen, um vor Täuschung sicher zu sein, sowohl die Säure wie die Salzlösung in sehr verdünntem Zustande mit einander in Berührung gebracht werden müssen, auch voraussichtlich denselben Versuch mehrmals anzustellen nöthig sein würde, so wählte ich folgendes, für alle anzuführenden Versuche beibehaltenes Verhältniss. Es wurden nämlich 20 Gran Aetzkali in 2 Unzen destillirten Wassers aufgelöst, denen 2 Drachmen der gewöhnlichen, nach dem Verhältniss von 5 : 1 bereiteten, verdünnten Schwefelsäure zugesetzt, wodurch der Flüssigkeit eine hinreichend saure Reaction ertheilt wurde, und end-

lich 4 Gran Jodkalium besonders in 2 Drachmen destillirten Wassers aufgelöst und, mit etwas Kleister versetzt, darunter gemischt.

Wenn das Aetzkali in dem Zustande, wie es vorräthig war, zu diesen Versuchen angewandt wurde, so trat keine Färbung der Flüssigkeit ein. Hierauf wurde das Aetzkali in einem silbernen Löffel geschmolzen und nach dem Erkalten in dem Wasser aufgelöst, wobei eine reichliche Menge kleiner Gasbläschen sich entwickelten, die für Sauerstoffgas genommen werden mussten und deren Entwickelung durch die zugesetzte Säure sehr vermehrt und beschleunigt wurde. Auf Zusatz des Jodkaliumkleisters trat jedesmal in ganz kurzer Zeit Färbung der Flüssigkeit ein. Da sich hier eine sehr wahrscheinliche Einwirkung des Sauerstoffgases herausstellte, so wurde das Wasser bis zum Kochen erhitzt und diesem heissen Wasser das geschmolzene Aetzkali und die Säure zugesetzt, wobei, wenn vorher die Säure in das Wasser gegossen und dann der Löffel mit dem Aetzkali in dieses kochend heisse angesäuerte Wasser hineingesteckt wurde, ein so starkes Aufschäumen erfolgte, dass durch Ueberstürzen ein Theil der Flüssigkeit verloren ging. Es erfolgte indessen doch auf Zusatz des Jodkaliumkleisters in ganz kurzer Zeit Färbung der Flüssigkeit, welcher Erfolg auch selbst dann eintrat, wenn die säuerliche Flüssigkeit vor Hinzufügung des Jodkaliumkleisters eine Zeitlang im Kochen erhalten worden war. Um zu ermitteln, welchen Antheil an diesem Erfolge vielleicht die Wärme haben möchte, wurde das nicht geschmolzene Aetzkali in kochendem Wasser aufgelöst, und auch hier trat sehr bald, wenn gleich nicht ganz so rasch, Färbung der Flüssigkeit ein. Um also die Wärme als Agens bei diesem chemischen Processe auszuschliessen, wurde die säuerliche Flüssigkeit längere Zeit, selbst bis 2 Stunden hindurch, in einer offenen Porcellanpfanne, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, gekocht, dann kochend heiss in ein vorher erwärmtes Fläschchen gegossen, dieses zugestopft und langsam erkalten gelassen. Die erkaltete Flüssigkeit, mit dem Jodkaliumkleister vermischt, blieb jetzt unverändert, jedoch trat nach mehreren Stunden eine schwach blassröthliche Färbung ein, deren Intensität sich nun ganz allmählig bis zum Violetten steigerte. Da ich diesen Erfolg der allmähligen Einwirkung des Sauerstoffes der Luft zuzuschreiben geneigt war, so wurde dem allein mit Schwefelsäure ange-

säuerten Wasser Jodkaliumkleister zugesetzt, und in der That trat auch hier nach mehreren Stunden Färbung mit allmählig sich steigernder Intensität ein. Diese Erfolge haben nichts Auffallendes, wenn wir uns erinnern, dass in der Flüssigkeit freie Jodwasserstoffsäure vorhanden ist und dass diese allmählig, wie bekannt, durch den Sauerstoff der Luft zersetzt und freies Jod daraus abgeschieden wird, welches dann seine Wirkung auf das Stärkemehl äussert.

Der silberne Löffel, in welchem bis jetzt immer das Aetzkali geschmolzen, war von kupferhaltigem Silber gefertigt. Um das Kupfer auszuschliessen, wurde das Aetzkali in einem reinen Silbertiegel (aus Chlorsilber reducirt) geschmolzen; aber auch hier trat eine ziemlich reichliche, wenn gleich dem Anscheine nach etwas geringere Entwickelung von Sauerstoffgasbläschen ein, wenn das Aetzkali in dem angesäuerten Wasser aufgelöst wurde, und die röthliche Färbung der Flüssigkeit schien nur um eine kurze Zeit später einzutreten. Hierauf wurde das Aetzkali in einem blanken eisernen Löffel geschmolzen, und zwar nur so weit, dass das vorher farblose Aetzkali eine grünlich-gelbe Färbung erhielt. Wurde dasselbe nur mit wenig Wasser befeuchtet, so nahm es theilweise eine an das eisensaure Kali erinnernde Färbung an und löste sich dann in Wasser gleichfalls unter Entwickelung von Sauerstoffgasbläschen, wenn gleich nicht in sehr bedeutender Menge, auf; zur Färbung der Flüssigkeit war eine etwas längere Zeit erforderlich, jedoch immer noch bei weitem weniger, als dass sie von dem Sauerstoff der Luft, wenigstens nicht allein, abgeleitet werden konnte. Wurde aber das Schmelzen des Aetzkali's eine etwas längere Zeit und bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so nahm die jetzt braune Masse, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, ganz unverkennbar die Farbe des eisensauren Kali's an, und in das ganze Quantum Wasser gebracht, erfolgte eine fast stürmische Gasentwickelung, die durch Hinzufügung der Säure noch gesteigert wurde. Auf Zusatz des Jodkaliumkleisters erfolgte fast augenblicklich eine tief violettblaue Färbung der Flüssigkeit. Endlich wurde das Aetzkali noch im Porcellantiegel geschmolzen; dasselbe löste sich jetzt mit Ausscheidung von weissen Flocken in dem angesäuerten Wasser ohne alle Gasentwickelung auf, und Jodkaliumkleister blieb ungefärbt.

Aus diesen Versuchen folgt, dass zwar die Beobachtungen

von Schönbein richtig sind, dass wir aber zur Erklärung derselben nicht genöthigt sind, zu neuen, über unser jetziges Wissen hinausreichenden, unerklärlichen Stoffen und Kräften unsere Zuflucht zu nehmen, sondern dass unsere ganz gewöhnlichen Kenntnisse hierzu vollkommen ausreichen, indem der Sauerstoff sich auch hier als ein sehr mächtiges chemisches Agens bewährt, welches mit geringeren chemischen Verwandtschaftskräften zusammenhängende Verbindungen trennt, den einen Bestandtheil ausscheidet, den andern aber mit sich vereinigt. Indem also das geschmolzene Aetzkali beim Auflösen in dem Wasser eine mehr oder weniger reichliche Entwickelung von Sauerstoffgas veranlasst, wird dieses von dem Wasser aufgenommen, und je mehr dieses damit gesättigt ist, desto rascher und desto intensiver tritt die Färbung der Flüssigkeit ein, welche dagegen erst nach mehreren Stunden allmählig sichtbar wird, wenn durch Kochen der Flüssigkeit mehr oder weniger vollständig das Sauerstoffgas aus dem Wasser verjagt worden war und dieses nur nach und nach wieder aus der atmosphärischen Luft in die Flüssigkeit gelangte. Dass hier Jodkalium zu jodsaurem Kali oxydirt werde, halte ich für weniger wahrscheinlich, als dass eine Zersetzung des durch die Schwefelsäure aus dem Jodkalium entwickelten Jodwasserstoffes erfolge.

In welcher Verbindung befindet sich aber der Sauerstoff in dem geschmolzenen Aetzkali? Ist es Kaliumsuperoxyd, welches sich beim Schmelzen des Aetzkali's an der Luft bildet? Berzelius (Lehrb. d. Chem. II. Bd. 1844. S. 30) sagt allerdings: „Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dass sich das Kalihydrat nach strengem Schmelzen öfters mit starkem Aufbrausen in Wasser auflöst; das entweichende Gas ist dann Sauerstoffgas." Nach meinen bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen kann ich diese Ansicht nicht theilen. Wenn das Aetzkali in dem kupferhaltigen Silberlöffel zu schmelzen anfing, nahm es regelmässig zuerst eine röthliche Farbe an, die des Kupferoxyduls, welche bald in eine grüne überging, die dann bei fernerem Schmelzen schwarzgrün wurde. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser allein wurden, während sich die Sauerstoffgasbläschen entwickelten, schwarze pulverförmige Stäubchen

sichtbar, die nach Hinzufügung der Säure verschwanden, und in der Flüssigkeit liess sich jetzt sehr leicht und auf's Entschiedenste Kupfer nachweisen. Hieraus schliesse ich, dass die geschmolzene schwarzgrüne Masse kupfersaures Kali war, welches durch Wasser ganz auf dieselbe Weise wie das eisensaure Kali zersetzt wurde. Im Allgemeinen scheint mir die Annahme gegen unsere jetzige chemische Theorie zu streiten, dass Aetzkali in Berührung mit Metallen bei höheren Temperaturgraden sich höher oxydiren könne, wozu gerade im Gegentheil bei den Metallen unter diesen Umständen eine grosse Geneigtheit von vorn herein vermuthet werden muss. Der silberne Löffel, in welchem das Schmelzen des Aetzkali's mehrmals vorgenommen worden war, zeigte jetzt auf dieser Fläche die reinste Silberfarbe. Als das Aetzkali in dem reinen Silbertiegel geschmolzen wurde, färbte es sich zuerst fast schwarz, welche Farbe dann in Braun überging und auch nach dem Erkalten nicht verschwand. Ein Theil der säuerlichen Auflösung desselben wurde zuerst mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt, um sie klarer zu machen, und hierauf mit etwas Salzsäure, wodurch zwar geringe, aber unverkennbare Trübung der Flüssigkeit entstand. Das Aetzkali hatte also wirklich Silber aufgelöst, d. h. die geschmolzene Masse war silbersaures Kali, welches durch Wasser die gewöhnliche Zersetzung erfuhr. Es ist wohl anzunehmen, dass es kein einziges Metall giebt, welches von schmelzendem Aetzkali nicht angegriffen wird, mit dessen Säure es nicht eine salzartige Verbindung einzugehen im Stande sein sollte. Diese Erfolge treten jedoch erst bei bestimmten Temperaturgraden ein, und so wird Aetzkali im Silbertiegel bei niedrig gehaltener Temperatur geschmolzen werden können, ohne dass silbersaures Kali entsteht, welches überdem wahrscheinlich mit der Zeit auch von selbst wieder zerfällt. Hierdurch erklärt es sich genügend, warum Aetzkali den Jodkaliumkleister bald färbt, bald nicht reagirt. Dass beim Schmelzen des Aetzkali's im eisernen Löffel eisensaures Kali gebildet worden war, lehrte der Augenschein, wogegen beim Schmelzen im Porcellantiegel nicht eine analoge Verbindung gebildet werden konnte.

Herr Schönbein führt in seinem Aufsatze noch andere Erfahrungen an; er sagt nämlich: „Das aus Jod und einer Lösung kaustischen Kali's bereitete und zum Behuf der Zersetzung des hierbei entstehenden jodsauren Kali's auch noch so lange und

heftig geglühte Jodkalium bläut den Stärkemehlkleister noch merklich, dagegen zeigt alles Jodkalium, durch Zersetzung des Jodeisens oder Jodzinks mit kohlensaurem Kali erhalten, die fragliche Bläuung nicht. Vielleicht, fährt Schönbein fort, stehen folgende Thatsachen, deren bereits in dem Schriftchen über das Ozon Erwähnung geschehen ist, mit der so eben besprochenen Erscheinung im Zusammenhang. Wird Jodkalium, das, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, den Stärkemehlkleister ungefärbt lässt, in einem Platinlöffel an offener Luft geschmolzen, so bläut sich längere Zeit hindurch der über das erhitzte Salz gehaltene Kleister, und löst man letzteres, nachdem es etwa eine halbe Stunde im Fluss erhalten worden war, in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, so nimmt der einer solchen Lösung zugesetzte Kleister eine merklich blaue Färbung an.“

Dass das aus Jod und Aetzkalilösung bereitete Jodkalium durch Glühen allein nur sehr schwierig und unvollständig von dem jodsauren Kali befreit werden könne, ist bekannt, und Freundt hat das beste Mittel angegeben, nämlich Zumischung von Kohle, mit der man die Salzmasse bei Rothglühhitze zusammenschmelzen lässt. Jedoch wird wohl das meiste Jodkalium aus dem Jodeisen durch Zersetzung desselben mittelst kohlensauren Kali's bereitet, daher denn auch das Jodkalium des Handels frei von jodsaurem Kali ist. Da aus dem Eisenjodür selbst durch etwas überschüssiges Kali und unter Anwendung von Siedehitze das Eisen nicht auf einmal vollständig gefällt wird, sondern während des Abdampfens der abfiltrirten Flüssigkeit noch Flocken von Eisenoxyd nachträglich sich ausscheiden, so dass eine neue Filtration nöthig wird, so kann man, wenn man diese vermeiden will, der vom überflüssigen Eisen abfiltrirten Eisenjodürlösung noch halb so viel Jod, als zuerst angewandt wurde, hinzufügen, und aus der dunkel braunrothen Eisenjodidlösung wird dann das Eisenoxyd auf einmal vollständig ausgefällt. Wird nun solches von jodsaurem Kali völlig freie Jodkalium in einem Porcellantiegel geschmolzen, so zeigen sich allerdings, wie Schönbein ganz richtig angiebt, an dem darüber gehaltenen Kleister bläulich werdende Stellen, und das rückständige Salz reagirt sofort auf Stärkemehl. Ich kann aber in der Erklärung dieses Vorganges keine so grosse Schwierigkeit finden wie Schönbein, denn Jod ist kein mit so mächtigen chemischen Kräften ausgerüsteter Körper,

dass er dem Sauerstoff Widerstand leisten könnte, durch den vielmehr sehr viele Jodverbindungen, selbst bei der gewöhnlichen Temperatur, zerlegt werden. Lässt man durch eine Auflösung von reinem Jodkalium nur kurze Zeit Sauerstoffgas hindurchstreichen, so nimmt die Salzlösung die Eigenschaft an, Stärkemehl zu bläuen, was geradezu als ein Beweis anzusehen ist, dass sich jodsaures Kali gebildet hat. Beim Erhitzen des Jodkaliums an der Luft wird ein Theil desselben so zersetzt, dass Jod verflüchtigt, das Kalium aber oxydirt wird, woher denn das geglühte Salz jetzt sehr deutlich alkalisch reagirt; dieses freie Kaliumoxyd hält nur etwas Jod von der Verflüchtigung zurück und disponirt dasselbe, sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft zu Jodsäure zu oxydiren, so dass sich während des Glühens aus Jodkalium etwas jodsaures Kali bildet, welches die Reaction des geglühten Salzes auf Stärkemehl bedingt. Schönbein findet eine solche Annahme unstatthaft, dass in derselben Masse während des Glühens jodsaures Kali zu Jodkalium und dieses wieder umgekehrt zu jodsaurem Kali werden könne; indessen ist hier wohl zu berücksichtigen, dass die Temperatur in der ganzen Masse keine durchaus gleichförmige ist und diese sich nahe begrenzenden Processe auch wohl neben einander bestehen können.

Wenn feuchte Jodkaliumkrystalle an der Luft mit der Zeit gelb werden, wenn mit Jodkaliumlösung befeuchtete Leinwand nach einigen Tagen an einzelnen Stellen etwas gebräunt und das Wasser, mit welchem man die Leinwand auszieht, lichtgelb wird und Stärkemehlkleister blau färbt, so hängt diess gleichfalls von einer Zersetzung des Jodkaliums ab, und zwar einer solchen, wie sie das Schwefelkalium an der Luft erleidet; es entstehen Kaliumoxyd, welches die Kohlensäure der Luft anzieht, und Jodwasserstoff, aus welchem letzteren durch den Sauerstoff der Luft Jod ausgeschieden wird. Die Auflösung nimmt deutlich alkalische Reaction an, braust mit Säuren auf und reagirt auf Stärkemehl.

XXXIII.
Ueber quantitative Bestimmung des Bleioxyds und der Essigsäure.

Von
F. P. Dulk.

Wenn Bleioxyd in einer Verbindung mit einer organischen Substanz, z. B. Essigsäure, quantitativ bestimmt werden soll, so kann diess durch folgendes einfaches Verfahren geschehen. Die Bleiverbindung wird in einem Porcellantiegel einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt, bis die organische Substanz verkohlt ist. Bei dem vorsichtigen Lüften des Deckels kommt dann die Masse in's Glühen, welches sich beim Umrühren mit einem Eisenstabe durch die ganze Masse verbreitet, wobei das Bleioxyd durch die Kohle zum Theil reducirt wird, so dass glänzende Bleikügelchen durch die ganze Masse verbreitet sichtbar werden; zugleich geht aber auch ein grosser Theil des eben reducirten Bleies auf Kosten des Sauerstoffes der Luft wieder in Oxyd über, was durch Umrühren mit einem Eisenstabe befördert wird, ohne dass jedoch eine vollständige Oxydation hierdurch zu erlangen ist. Diese erfolgt aber sicher und ohne Zeitverlust dadurch, dass man den Tiegel aus der Flamme der Weingeistlampe herausbringt und, ohne ihn weiter abkühlen zu lassen, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hineinlegt; das Salz schmilzt sogleich unter Aushauchung von Ammoniak und durchdringt den ganzen Inhalt des Tiegels, der dadurch zu einer weissen Salzmasse, salpetersaurem Bleioxyd, wird. Bringt man nun den Tiegel wieder in die Flamme der Lampe, so entweichen rothe Dämpfe, der Inhalt des Tiegels nimmt allmählig eine rothe Farbe an, welche beim Erkalten in die gewöhnliche gelbe des Bleioxyds übergeht, welches seinem Gewichte nach bestimmt wird.

Wenn die Essigsäure mit einem Metalloxyd verbunden ist, welches sich aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff abscheiden lässt, so lässt sich dieselbe quantitativ dadurch bestimmen, dass man die vom Schwefelmetall abfiltrirte, sehr verdünnte saure Flüssigkeit auf kohlensauren Baryt einwirken lässt und diese Einwirkung durch bis zum gelinden Kochen gesteigerte Wärme unterstützt, wobei zugleich die Flüssigkeit etwas eingeengt wird. Das vom überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirte

Fluidum wird mit Schwefelsäure gefällt und die erzeugte schwefelsaure Baryterde wie gewöhnlich dem Gewichte nach bestimmt. Um hieraus die Essigsäure zu finden, ist folgende Berechnung zu Grunde gelegt: 1 Aequival. schwefelsaurer Baryterde, 1458,045, entspricht 1 Aequival. essigsaurer Baryterde, 1600,067; es entsprechen also 100 Theile des ersteren Salzes 109,74058 Th. des letzteren.

$$1458{,}045 : 1600{,}067 = 100 : 109{,}74058.$$

100 Theile essigsaure Baryterde enthalten aber 40,198 Essigsäure, wonach in 109,74058 dieses Salzes 44,1135 Essigsäure enthalten sind.

$$100 : 40{,}198 = 109{,}74058 : 44{,}1135.$$

Da nun 100 Theile schwefelsaurer Baryterde 109,74058 essigsaurer Baryterde entsprechen, so werden durch 100 Th. Schwerspath 44,1135 Essigsäure repräsentirt. Hiernach kann aus jeder beliebigen Menge der aus der Zersetzung eines essigsauren Salzes erhaltenen schwefelsauren Baryterde die in jenem enthalten gewesene Essigsäure leicht berechnet werden.

Ein paar Versuche mit dem neutralen essigsauren Bleioxyd haben die Anwendbarkeit dieser Methoden bewährt.

4,199 Grm. Salz hinterliessen nach dem Glühen 2,456 Bleioxyd = 58,5 Proc.

3,5855 Grm. Salz hinterliessen nach dem Glühen 2,090 Bleioxyd = 58,3 Proc.

Die Rechnung fordert 58,7 Proc. Bleioxyd.

3,457 Grm. Salz gaben 2,0955 schwefelsaure Baryterde = 26,74 Proc. Essigsäure.

3,611 Grm. Salz gaben 2,203 schwefelsaure Baryterde = 26,91 Proc. Essigsäure.

Die Rechnung fordert 27,08 Proc. Essigsäure.

XXXIV.

Chemische Notizen.

Mitgetheilt von

Wöhler.

(Götting. gel. Anzeigen. 36. Stück. 1845.)

Der königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen legte Professor Wöhler am 8. Februar einen Bericht über einige im academischen Laboratorium angestellte Arbeiten vor:

1) *Zur Kenntniss des Aluminiums.* Die folgenden Beobachtungen sind nur als Ergänzung dessen zu betrachten, was Prof. Wöhler vor 18 Jahren über dieses merkwürdige Metall angegeben hat. Die Reduction geschah nach dem früheren Verfahren, aus Chloraluminium durch Kalium. Die jetzt im Handel so wohlfeil vorkommende schwefelsaure Thonerde ist ein vortreffliches Material zu einer einfachen und leichten Darstellung der Thonerde. Man vermischt das Salz mit ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes trocknen kohlensauren Natrons, glüht das Gemenge, zieht die Masse mit Wasser aus, wäscht die zurückbleibende Thonerde vollständig aus, vermischt sie mit Kienruss und Stärkekleister zu einer formbaren Masse, bildet daraus Cylinder vom Durchmesser der anzuwendenden Glasröhre, trocknet sie und glüht sie dann in einem bedeckten Tiegel durch. Noch warm, werden sie hierauf für die Darstellung des Chloraluminiums in ein geeignetes Glas- oder Porcellanrohr gesteckt und bei mässiger Glühhitze einem Strom von getrocknetem Chlorgas ausgesetzt.

Wegen der heftigen Feuererscheinung, mit der die Reduction des Chloraluminiums verbunden ist, bietet diese Operation stets besondere Schwierigkeiten dar und lässt sich nur in einem kleineren Maassstabe ausführen. Am zweckmässigsten ist es, Kalium und Chlorid getrennt von einander zu erhitzen, so dass das Kalium eigentlich im Dampf des Chlorids geschmolzen wird. Glasröhren springen dabei unvermeidlich. Der Verf. bediente sich eines 18 Zoll langen und ½ Zoll weiten Rohrs von Platin, welches an dem einen Ende mittelst eines eingeriebenen Platinstöpsels verschliessbar ist. In dieses wurde das Chlorid geschüttet und dann in dessen Nähe ein kahnförmiges Platingefäss eingeschoben, welches das Kalium enthielt. Das Rohr wurde dann zwischen Kohlen allmählig erhitzt, zuletzt bis zum Glühen. Es ist nicht zu zwei-

feln, dass ein Rohr von Kupfer oder Eisen eben so anwendbar und eine Verunreinigung durch diese Metalle nicht zu befürchten sein werde. Uebrigens lässt sich die Reduction ziemlich gut selbst in einem gewöhnlichen Schmelztiegel vornehmen, auf die Art, dass man in denselben einen kleineren stellt, der das Kalium enthält, während man das Chlorid in den Raum zwischen die beiden Tiegel schüttet, diese dann gut bedeckt und zwischen Kohlen erhitzt. Es scheint, dass ungefähr gleiche Volumina Kalium und Chlorid das beste Verhältniss sind. Nach dem völligen Erkalten wird das Rohr oder der Tiegel in ein grosses Glas voll kaltes Wasser gestellt.

Man erhält das Aluminium in Gestalt eines grauen Metallpulvers. Allein bei genauerer Betrachtung bemerkt man darin schon mit blossen Augen eine Menge geschmolzener, zinnweisser Metallkugeln, von denen manche zuweilen die Grösse dicker Stecknadelköpfe haben. Unter dem Mikroskop, bei etwa 200facher Vergrösserung, sieht man, dass das ganze Pulver aus lauter solchen geschmolzenen Metallkügelchen besteht. Zuweilen erhält man zusammenhängende, schwammige Massen; auch diese bestehen eigentlich aus zusammengesinterten Metallkügelchen. Hieraus geht hervor, dass das Aluminium bei der Temperatur, die im Reductionsmoment entsteht, schmelzbar ist. Weitere Versuche haben gezeigt, dass diese gar nicht so hoch ist, dass das Aluminium sogar schon in der Löthrohrflamme schmelzbar ist. Ein ausgeplattetes Stückchen Aluminium, in eine geschmolzene Perle von Borax oder Phosphorsalz gesteckt, lässt sich darin vor dem Löthrohr zu einer Kugel zusammenschmelzen, wiewohl es sich dabei fortwährend oxydirt und nach längerem Blasen ganz verschwindet, im Borax wahrscheinlich unter Reduction von Bor, im Phosphorsalz wahrscheinlich unter Reduction von Phosphor oder Bildung von phosphoriger Säure. Denn in letzterem ist die Metallkugel fortwährend mit sich stets erneuernden Gasblasen umgeben, und es sieht nicht so aus, als ob diess von einer Oxydation auf Kosten des Wasserdampfes der Flamme herrühre. Es gelang nicht, pulverförmiges Aluminium bei einer Temperatur, wobei Roheisen schmilzt, in wasserfreiem Borax in einem Tiegel zu einer Masse zusammen zu schmelzen. Es war ganz verschwunden und der Borax in eine schwarzbraune Schlacke verwandelt, gefärbt wahrscheinlich durch reducirtes Bor. Indessen wäre es denkbar, dass

der Versuch zum Theil auch aus dem Grunde misslang, weil wahrscheinlich geschmolzenes Aluminium specifisch leichter ist als geschmolzener Borax, sich daher auf seine Oberfläche begab und hier verbrannte.

Aluminium in geschmolzenen blanken Kugeln hat ungefähr die Farbe und den Glanz von Zinn. Es ist vollkommen geschmeidig. Kugeln von Aluminium lassen sich zu den dünnsten Platten aushämmern, ohne im mindesten an den Rändern zu reissen. Sein specifisches Gewicht, bestimmt mit 2 Kugeln, zusammen 32 Milligramme schwer, war bei + 10° C. = 2,50; bestimmt mit 3 ausgehämmerten Kugeln, zusammen 34 Milligramme schwer, = 2,67. Bei der Kleinheit des angewandten absoluten Gewichtes können diese Zahlen natürlicherweise nur als Annäherungen zum wahren specifischen Gewicht betrachtet werden *). Es ist durchaus unmagnetisch. An der Luft bleibt es blank. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht; aber schon bei 100° entwickelt es auch in diesem compacten Zustande in Wasser langsam Wasserstoffgas, und schon in einer verdünnten Kalilösung löst es sich unter lebhafter Wasserzersetzung vollständig auf. In kaustischem Ammoniak geschieht diess weniger rasch, und die meiste Thonerde bleibt in der Form des angewandten Metallstückchens ungelöst und durchsichtig zurück.

Ein blankes Stückchen Aluminium kann man in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Schmelzen erhitzen, ohne dass es sich mehr als nur oberflächlich oxydirt. Erhitzt man es aber vor dem Löthrohr rasch bis zum starken Glühen, so verbrennt es mit blendend weissem Feuer, ganz ähnlich wie Zinn. Die Thonerde, die bei dieser Verbrennung entsteht, schmilzt dabei und schliesst zuweilen blanke Kügelchen von Aluminium ein, die der Verbrennung entgangen sind.

Das Verhalten dieses Metalles zu den aufgelösten Salzen anderer, leicht reducirbarer Metalle ist sehr auffallend. Blankes Aluminium reducirt kein Blei und kein Silber aus den Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Silberoxyd, selbst wenn diese sauer sind. Legt man es aber in eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, so beginnt sogleich die Bildung des schönsten Bleibaums.

*) Nach einer Wägung, vorgenommen mit zwei zusammen 84 Milligramme schweren Kugeln, ist das spec. Gewicht des *Magnesiums* = 1,87.

Eben so reducirt es das Zinn in glänzenden Nadeln aus einer Lösung von Zinnoxydul in Kali und das Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung, dieses jedoch nicht als krystallinische Vegetation, sondern als compacte, auswendig aber krystallinische Masse, die sich nach einiger Zeit als blanke Platte von dem noch übrigen Aluminiumstück abnehmen lässt. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd jedoch fängt es bald an, sich zu verkupfern, und bedeckt sich nach und nach mit einer compacten Kupfermasse. Berührt man es in einer Blei- oder einer Silberlösung mit Zink, so beginnt sogleich auch auf dem Aluminium die Reduction dieser Metalle, wiewohl sie nicht fortfährt, wenn der Contact mit dem Zink aufhört.

2) *Neues Doppelsalz aus Quecksilberchlorid und essigsaurem Kupferoxyd.* Diese Verbindung, die durch Zufall erhalten wurde, bildet sich, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, beide bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, mit einander vermischt und in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen lässt. Das neue Salz setzt sich allmählig in concentrisch strahligen Halbkugeln von ausgezeichnet schöner, tief blauer Farbe ab. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich; in siedendem verwandelt es sich in ein hellgrünes Pulver, während das Wasser Quecksilberchlorid und nur wenig Kupfersalz aufnimmt. Nach mehreren, befriedigend übereinstimmenden Analysen, angestellt vom Stud. Hrn. Hütteroth aus Cassel, besteht das blaue Salz aus 2 Aequivalenten Quecksilberchlorid und 1 Aeq. einfach-basischem essigsaurem Kupferoxyd ohne Wasser $= \dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}_2\,\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{c} + 2\,\mathrm{Hg}\,\mathrm{Cl}$, enthält also in 100 Theilen:

$$\mathrm{Hg}\,\mathrm{Cl} = 67{,}65$$
$$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}^2\,\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{c} = 32{,}35.$$

Vielleicht ist es richtiger, die Bestandtheile darin nach der Formel $= (\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\,\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{c} + \mathrm{Hg}\,\mathrm{Cl}) + (\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u} + \mathrm{Hg}\,\mathrm{Cl})$ zusammengepaart anzunehmen.

3) *Analyse der Rutinsäure.* Diese Arbeit ist von dem Stud. Hrn. Bornträger aus Clausthal gemacht worden. — Die Rutinsäure ist in dem Kraut von *Ruta graveolens* enthalten. Sie wurde darin zuerst von Dr. Weiss beobachtet, der sie *Rutin* nannte*); allein da sie offenbar eine, wenn auch nur schwache

*) *Pharmaceut. Centralblatt*, 1842. S. 903.

Säure ist, so kann dieser Name nicht beibehalten werden, um so weniger, als Namen mit der Endung *in* organische Basen bezeichnen und von nun an diesen vorbehalten bleiben müssen.

Für die Darstellung der Rutinsäure wurde im Wesentlichen dasselbe Verfahren befolgt, welches von Weiss angewandt worden ist, jedoch mit einigen Modificationen, wodurch die Substanz leichter rein zu erhalten war.

Getrocknete und zerschnittene Gartenraute wurde mit gewöhnlichem Essig etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit ausgepresst und mehrere Wochen lang stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit schied sich die Rutinsäure, gemengt mit vielen andern Stoffen, theils als Bodensatz, theils in mikroskopischen Krystallen ab. Durch Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit wurde noch etwas mehr erhalten.

Die abgesetzte unreine Säure wurde mit kaltem Wasser abgewaschen und dann in ungefähr der vierfachen Menge reiner, mit 4 Theilen Wasser verdünnter Essigsäure im Sieden aufgelöst. Nach einigen Tagen schied sich aus der filtrirten Lösung der grösste Theil der Rutinsäure wieder krystallinisch aus. Nach dem theilweisen Abdestilliren der übrigen Auflösung findet nach einiger Zeit eine neue Absetzung statt. Die sämmtliche erhaltene Säure wurde mit kaltem Wasser gewaschen und, unter Zusatz von etwas Thierkohle, in der etwa sechsfachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols aufgelöst. Die filtrirte Auflösung wurde mit $\frac{1}{8}$ Wasser vermischt, der Alkohol ganz davon abdestillirt und der Rückstand mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen gelassen, während dessen die Säure auskrystallisirte. In der übrig bleibenden Mutterlauge bleibt aber noch sehr viel aufgelöst, daher diese nachher durch Abdampfung von Neuem concentrirt werden muss. Stets geht die Absetzung der Säure nur ganz allmählig vor sich und stets um so leichter, je niedriger die Temperatur ist. — Die Ausbeute, die man erhält, ist nur klein. Der erste saure Auszug setzt zwar eine dem Volumen nach grosse Menge unreiner Säure ab, allein sie ist sehr leicht und dabei so sehr mit fremden Materien verunreinigt, dass man zuletzt nur wenig Säure im reinen Zustand übrig behält.

Die Rutinsäure, so dargestellt und gereinigt, ist ein schon dem blossen Auge krystallinisch erscheinendes, blass grüngelbes Pulver. Bei etwa zweihundertfacher Vergrösserung sieht man,

dass es aus concentrisch vereinigten Prismen besteht, die vierseitig und mit sehr spitz aufgesetzten Endflächen versehen zu sein scheinen. Die Farbe ist ihr offenbar eigenthümlich, denn auch aus ihren Verbindungen mit Basen abgeschieden, wurde sie stets wieder mit derselben Farbe erhalten. Sie ist geschmacklos, aber ihre Alkohollösung reagirt auf Lakmus entschieden sauer. Beim Erhitzen an offener Luft schmilzt sie, riecht dabei ungefähr wie erhitzter Zucker und verbrennt mit Flamme. Im Oelbade erhitzt, schmilzt sie bei 180° zu einem gelben, zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren. Beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch. Bei 220° sublimirt sich ein kleiner Theil zu gelben Tropfen, bei 243° verkohlt sie sich.

In kaltem Wasser ist die Rutinsäure sehr wenig löslich, löslicher ist sie in heissem. Aber die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, ja man kann sogar die Lösung bis zu $\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Volumens abdampfen, ohne dass sie nachher, selbst nicht nach mehreren Tagen, etwas absetzt. Erst nach viel stärkerer Concentration beginnt nach einigen Tagen die Krystallisation und geht auch dann nur langsam weiter. Die Lösung hat eine gelbe Farbe. In kaltem absolutem Alkohol ist sie wenig löslich, in kochendem von 76 Procent ist sie leicht löslich. Auch diese Auflösung setzt nichts beim Erkalten ab, was erst nach sehr starker Concentration durch Abdampfen eintritt, wo dann die Lösung zu einem unkrystallinischen Magma gesteht. Um die Säure daraus krystallisirt zu erhalten, muss der Lösung vorher etwa $\frac{1}{6}$ Wasser beigemischt werden.

Diese Langsamkeit, womit sich die Rutinsäure aus ihren Lösungen wieder absetzt, beruht vielleicht darauf, dass die Substanz in diesen Lösungen eine andere Zusammensetzung hat als in ihrem krystallisirten Zustande. Vielleicht enthält sie in letzterem 1 Atom Wasser mehr, welches sich bei der Einwirkung des *heissen* Lösungsmittels von ihr trennt, aber nachher bei der Krystallisation ganz allmählig wieder aufgenommen wird. Die Zusammensetzung ihrer Bleiverbindung, worin 2 Atome ausgeschiedenes Wasser durch 1 Atom Bleioxyd vertreten sind, scheint für eine solche Erklärung des Verhaltens zu sprechen.

In Aether, selbst in siedendem, ist die Rutinsäure ganz unlöslich.

In den verdünnten Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden ist die Rutinsäure mit rothgelber Farbe leicht löslich. Allein auf keine Weise wollte es gelingen, bestimmte oder krystallisirte Verbindungen mit diesen Basen hervorzubringen. An der Luft färbt sich die Lösung in Kali rasch dunkler und die Rutinsäure wird allmählig zerstört unter Bildung einer huminartigen Substanz. Die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten ammoniakfreie Säure. Aus einer Lösung derselben in einer Alkohollösung von Kalihydrat fällt Kohlensäure kohlensaures Kali und es bleibt reine Rutinsäure aufgelöst. Weder mit Kupfer- noch Silbersalzen waren bestimmte Verbindungen zu erhalten; mit letzteren trat eine allmählige Reduction von Silber ein.

Bleioxyd war die einzige Base, mit der die Darstellung einer bestimmten Verbindung gelang. Wird zu einer Auflösung von Rutinsäure in Alkohol eine Alkohollösung von essigsaurem Bleioxyd gemischt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag von derselben Reinheit und Lebhaftigkeit der Farbe, wie beim chromsauren Bleioxyd. Bei der Darstellung dieser Verbindung wurden alle Vorsichtsmaassregeln angewandt, um die Bildung von basischem oder kohlensaurem Salz zu vermeiden. Auch überzeugte man sich, dass dieser Niederschlag nicht essigsaures Blei mitgefällt enthielt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure und ihres Bleisalzes geschah mit Hülfe von getrocknetem kohlensäurefreiem Sauerstoffgas.

Für die krystallisirte Säure wurde folgende Zusammensetzung erhalten:

	Gefunden.		Berechnet nach
	I.	II.	$C_3H_2O_2$.
Kohlenstoff	50,34	50,27	50,04
Wasserstoff	5,55	5,54	5,54
Sauerstoff	44,11	44,19	44,42.

Die Bleiverbindung gab:

	Gefunden.		Berechnet nach
	I.	II.	$\dot{P}b + C_{12}H_6O_6$.
Kohlenstoff	30,20	30,37	30,34
Wasserstoff	2,46	2,63	2,52
Sauerstoff	20,29	19,95	20,19
Bleioxyd	47,02	47,05	46,94.

Hieraus ergiebt sich, dass die krystallisirte Säure $= C_{12} H_8 O_8$, d. h. wahrscheinlich $= \dot{H}_2 + C_{12} H_6 O_6$ ist.

XXXV.
Untersuchung zweier Sorten peruanischen und einer Sorte africanischen Guano's.

Vom
Prof. *C. Kersten* in Freiberg.

Ein wissenschaftlicher Landwirth übergab mir die genannten Guanosorten zu einer vergleichenden Untersuchung hinsichtlich ihres Werthes als Düngungsmittel. — Da der Werth des Guano's als Düngungsmittel hauptsächlich von der Quantität seines Ammoniakgehaltes, oder der dasselbe erzeugenden Stoffe und seiner phosphorsauren Verbindungen bedingt sein dürfte, so richtete ich die Untersuchung vorzüglich auf diese Gegenstände, indem ich noch zugleich den respectiven Harnsäuregehalt der fraglichen Guanosorten bestimmte.

Das Verfahren, welches ich zu diesen Bestimmungen einschlug, ist kurz folgendes:

Zur Ermittelung der Gesammtmenge der in den Guanosorten enthaltenen verbrennlichen organischen Substanzen, so wie der flüchtigen Ammoniaksalze, wurde eine gewogene Quantität im Platintiegel völlig eingeäschert. Die zurückbleibenden weissen, erdigen Gemenge von in Wasser auflöslichen und darin unlöslichen Salzen wurden durch Wasser geschieden. Die wässerige Salzauflösung wurde zur Trockniss verdampft, der Salzrückstand gewogen und nach bekannten Methoden weiter untersucht. Die unlöslichen Erdensalze wurden in Salpetersäure aufgelöst und hierdurch die Menge des dem Guano beigemengten Sandes bestimmt. Die salpetersaure Auflösung wurde weiter untersucht. — Die Bestimmung des gesammten Ammoniakgehaltes des Guano's geschah nach der Methode von Varrentrapp und Will. Die Prüfung des Guano's auf Harnsäure wurde durch längere Digestion des zuvor mit Alkohol behandelten Guano's mit kaustischer Kalilauge und Erhitzen dieser Flüssigkeit mit einer concentrirten

Salmiakauflösung bewirkt. Nur bei der Untersuchung der ersten Sorte peruanischen Guano's schlug sich eine wägbare Menge harnsaures Ammoniak, anfangs schleimig, dann als weisses Pulver nieder. Das harnsaure Ammoniak wurde nicht weiter zerlegt, sondern man bestimmte aus seinem Gewichte die Menge der enthaltenen Harnsäure nach der Analyse dieses Salzes von Lehmann *), wonach dasselbe 86,7 Harnsäure enthält.

Da Teschemacher und Francis **) in mehreren Guanovarietäten humussaures Ammoniak und Extractivstoff fanden, so wurden die fraglichen Guanosorten ebenfalls auf diese Substanzen untersucht, was durch Kochen mit kaustischer Kalilauge geschah. Hierbei geben sie sämmtlich tief caffeebraune Flüssigkeiten, aus welchen verdünnte Schwefelsäure braune, copiöse Niederschläge fällte. Bei dem Abfiltriren derselben wurden die Aussüsswasser, nach der Entfernung der Schwefelsäure, braun gefärbt und hierauf nochmals mittelst verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese braunen Niederschläge wurden scharf getrocknet und gewogen. Sie waren Gemenge von Humin und Humussäure (nach Mulder). Von dem Gewichte eines dieser Niederschläge wurde das Gewicht der darin enthaltenen, durch die oben angeführte Methode bestimmten Harnsäure abgezogen. — Die sehr hygroskopische Beschaffenheit der untersuchten Guanosorten macht die genaue Bestimmung ihres Wassergehaltes unsicher. Sie wurden daher mehrere Tage vor dieser Bestimmung in ein warmes Zimmer gelegt und dann allmählig so lange bei ca. 100° C. erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrzunehmen war. — Hierbei konnte indessen die Verflüchtigung einer kleinen Menge von Ammoniak nicht vermieden werden.

1) *Guano aus Peru.*

Derselbe war von Gibs & Söhne in London bezogen worden, bildete ein feuchtes, zwischen den Fingern sich ballendes, lohfarbenes Pulver, in welchem man viele einzelne Partien einer weissen, erdigen Masse von Hirse- bis Erbsengrösse wahrnimmt. Pflanzenüberreste, welche Francis im africanischen Guano fand, konnten auch mittelst der Loupe nicht wahrgenommen werden.

---

*) Dies. Journ. Bd. XXV. S. 15.

**) Ebend. Bd. XXXIII. Heft 2.

Das Pulver besass einen durchdringenden, ammoniakalischen Geruch. Bei seiner Behandlung mit Wasser erhielt man eine gelblich-braune, trübe Flüssigkeit, welche sich ungemein langsam abklärte. In dieser Flüssigkeit, so wie in den wässerigen Auszügen der folgenden Guanosorten bewirkten Gipslösungen beträchtliche Niederschläge von oxalsaurem Kalk. Der in Wasser unlösliche Rückstand war gelblich-braun und pulverförmig.

Chlorwasserstoffsäure löste ihn zum grössten Theile auf und lieferte damit eine gelbe Flüssigkeit, in welcher Ammoniak einen starken Niederschlag von phosphorsaurem Kalk bewirkte. Ausserdem enthielt diese Auflösung Ammoniak, Kali und Talkerde. Der Rückstand von der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure war in Alkohol unlöslich. Mit Kalihydrat gekocht, wurde eine tiefbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich während des Erkaltens eine geringe Menge eines gelben Pulvers niederschlug, welches harnsaures Kali war. Wird dieser Guano mit kaustischem Kali gekocht, so entwickelt sich viel Ammoniak und man erhält eine braune Lösung, in welcher Säuren braune voluminöse Niederschläge erzeugen.

Bei dem Verdampfen der wässerigen Lösung des Guano's bleibt ein bräunlicher Rückstand, in welchem man nach dem Glühen phosphorsaure Talkerde, salzsaure und schwefelsaure Alkalien fand. Bei der Prüfung auf Harnsäure auf die oben angeführte Weise wurden aus 100 Theilen dieses Guano's 3,2 Th. harnsaures Ammoniak erhalten, welche 2,7 Proc. Harnsäure entsprechen.

100 Th. dieses Guano's wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Zersetzbaren, verbrennlichen Substanzen, worin 3,2 Proc. Humussäure und 2,7 Proc. Harnsäure	36,5
Ammoniak	8,6
phosphorsaurer Kalk- und Talkerde	20,5
feuerbeständigen Alkalisalzen, als phosphorsaurem, salzsaurem und schwefelsaurem Kali und Natron	6,5
in Säuren unauflöslichre Substanz (Quarzsand)	1,5
Wasser	26,0
	99,6.

2) *Guano aus Peru.*

Diese Guanosorte hatte ganz das äussere Ansehen und den eigenthümlichen, ammoniakalischen Geruch wie No. 1. Pflanzenüberreste konnten darin ebenfalls nicht bemerkt werden, dagegen nahm man kleine Fragmente von schwarzen Federn wahr.

Bei der Digestion dieses Guano's mit Wasser blieb ein gelblich-brauner Rückstand, welcher sich grösstentheils in Chlorwasserstoffsäure leicht löste. Das Zurückbleibende bestand in Quarzsand und enthielt nur Spuren von Harnsäure. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung enthielt phosphorsaure Kalkerde, Talkerde und Alkalien. Die wässerige Auflösung des Guano's reagirte alkalisch, war gelblich-braun und trübe. Mit Kalihydrat versetzt, entwickelte sie viel Ammoniak. Wurde dieser Guano mit kaustischer Kalilauge gekocht, so bekam man eine braune Flüssigkeit, in welcher Säuren braune copiöse Niederschläge bewirkten. Bei der trocknen Destillation entwickelte sich aus diesem Guano eine nicht unbedeutende Menge eines brenzlichen, gelben Oeles, und bei dem Einleiten des sich entwickelnden Gases in Chlorwasserstoffsäure ein starker Geruch nach Blausäure, was auch bei demselben Versuche mit dem ersten und dem folgenden Guano der Fall war.

100 Theile dieses Guano's wurden zerlegt in:

Zersetzbare, verbrennliche organische Substanzen, worin 3,2 Proc. Humussäure, allein nur eine Spur Harnsäure	35,0
Ammoniak	7,5
phosphorsaure Kalk- und Talkerde	22,5
feuerbeständige Alkalisalze, als phosphorsaures, salzsaures und schwefelsaures Kali und Natron	8,2
in Säuren unauflösliche Substanzen (Quarzsand)	2,0
Wasser	25,0
	100,2.

3) *Guano aus Africa.*

Dieser Guano kommt von der Insel Ischaboe und wurde aus Hull bezogen. Er besitzt eine etwas dunkelbraunere Farbe als

die vorgedachten Sorten, wird aber bei dem völligen Trocknen schmuzig erbsengelb. Er verbreitete einen eigenthümlichen, moschusähnlichen, schwach ammoniakalischen Geruch und zog nach dem Trocknen Feuchtigkeit ausserordentlich schnell an. Die Guanomasse war zwar ziemlich homogen, indessen bemerkte man doch auch einzelne Partien einer weissen erdigen Substanz. Diese brauste nicht mit Säuren auf und enthielt viel phosphorsauren Kalk. Gegen Wasser verhielt sich dieser Guano ganz verschieden von den beiden Sorten peruanischen Guano's. Er bildete nämlich damit tief braungefärbte, klare Flüssigkeiten, unter Zurücklassung eines gelben pulverigen Rückstandes. Die wässerige braune Auflösung war stark ammoniakalisch, und verdünnte Schwefelsäure bewirkte darin schleimige braune Niederschläge, welche hauptsächlich aus Humin und Humussäure bestanden. Bei dem Kochen dieses Guano's mit kaustischem Kali wurden intensiv braun gefärbte Flüssigkeiten erhalten, welche sich gegen Säuren wie die wässerigen Auszüge des Guano's verhielten. Aus diesen Auflösungen fällte Chlorammonium nur Spuren von harnsaurem Ammoniak. Die bei der Behandlung dieses Guano's mit Wasser zurückbleibende unauflösliche Substanz löste sich fast vollständig in Salpetersäure auf. Diese Auflösung enthielt in der Hauptsache phosphorsaure Kalk- und Talkerde, salzsaures und schwefelsaures Kali und Natron.

100 Theile des africanischen Guano's wurden zerlegt in:

Zersetzbare, verbrennliche organische Substanzen mit 6,5 Proc. Humussäure und Spuren von Harnsäure	39,5
Ammoniak	9,5
phosphorsaure Kalk- und Talkerde	17,5
feuerbeständige Alkalisalze, vorzüglich salzsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali und Natron	7,3
in Säuren unauflöslichen Rückstand (Quarzsand)	1,3
Wasser	25,0
	100,1.

Diese drei Guanosorten haben daher eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Die beiden aus Peru enthalten nur eine geringe

Menge Harnsäure, während man in einer Sorte eben daher an 59 Proc. dieser Säure gefunden haben soll. Der Guano aus Africa ist reicher als die beiden Sorten aus Peru an Ammoniak und Ammoniak bildenden Stoffen und zugleich an Humin und Humussäure, welche grossentheils als auflösliche Verbindungen in die wässerige Auflösung dieses Guano's übergehen. Aus diesem Grunde dürfte letzterer sehr schnell und kräftig auf die Vegetation einwirken, während der aus Peru, welcher weniger in Wasser lösliche Bestandtheile enthält, vielleicht nachhaltender in seinen Wirkungen sein möchte.

XXXVI.

Ueber das vermeintliche Vorkommen von Phosphorsäure in Gesteinen von feurigem Ursprunge.

Vom

Prof. **C. Kersten** in Freiberg.

Im 6. Hefte des Jahrbuches für Mineralogie u. s. w. von v. Leonhard und Bronn auf 1844 befindet sich ein Auszug aus einem Aufsatze von G. Fownes in den *London Philos. Transactions*, 1844. *p.* 53—56 über das Vorkommen von Phosphorsäure in Gesteinen feurigen Ursprunges. Fownes führt an, dass er fast in allen diesen Gesteinen Phosphorsäure in geringer Menge, in Verbindung mit Thonerde u. s. w. gefunden habe, und glaubt, dass dieser Phosphorsäuregehalt wohl das Bedingniss der Fruchtbarkeit mancher Bodenarten sein könnte, welche durch Zersetzung dieser Gesteine entstanden sind. Fownes fand Phosphorsäure in einem Porcellanthon aus England, in der grauen blasigen Lava vom Rhein, im weissen Trachite vom Drachenfels am Rhein, in beiden letzteren Gesteinen ziemlich häufig, ferner in mehreren Basalten, in porphyrischer Lava mit Hornblende-Krystallen vom Vesuv und in vulcanischem Tuff eben daher in beachtungswerther Menge.

Da mir diese Beobachtung von Fownes in geognostischer und agronomischer Beziehung nicht uninteressant erschien und

man, so viel mir bekannt, in den genannten Gesteinen bis jetzt noch keinen Phosphorsäuregehalt nachgewiesen hat, so unternahm ich eine Wiederholung der Versuche von Fownes.

Folgende Gesteine wurden einer Prüfung auf Phosphorsäure unterworfen:

1) Porcellanerde von Aue in Sachsen.
2) — — von Bayonne.
3) Graue blasige Lava von Niedermennig am Rhein.
4) Weisser Trachit vom Drachenfels.
5) Basalt vom Meissner in Hessen.
6) Trass vom Vesuv.

Diese Prüfungen geschahen durch Schmelzen der feingepulverten Gesteine mit der vierfachen Menge chemisch reiner Soda, Aufweichen der geschmolzenen Massen in Wasser und Neutralisiren der von dem Unlöslichen abfiltrirten Flüssigkeiten mittelst Salpetersäure. Diese neutralisirten Flüssigkeiten wurden nun zur Trockniss verdampft und nach dem Aufweichen mit Wasser und der Abscheidung der Kieselsäure mit salpetersaurem Silberoxyd und den übrigen bekannten Reagentien auf Phosphorsäure geprüft.

In allen den genannten Gesteinen wurde indessen *keine Spur von Phosphorsäure* aufgefunden, daher die oben erwähnten Beobachtungen von Fownes auf einem Irrthume beruhen. In der grauen blasigen Lava von Niedermennig fand sich eine nicht ganz unbedeutende Menge von *Chlor*, und durch Auskochen derselben im gepulverten Zustande mit Wasser und Verdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine Mengen von *Chlornatrium*. Zugleich mit diesem wird ein brauner organischer Stoff ausgezogen, wodurch das Wasser beim Verdampfen bräunlich gefärbt wird und welcher beim Glühen verkohlt.

XXXVII.

Ueber das Trocknen der Gase.

Von

M. Favre.

(*Annales de Chim. et de Phys. Oct.* 1844.)

Wenn man Gase trocknen will, so kann man sie entweder vollkommen oder nur in einem gewissen Grade austrocknen. Ich habe diese Versuche in der Absicht angestellt, um zu zeigen, dass eine vollkommene Austrocknung möglich sei. Wenn man durch Trockenröhren einen Gasstrom gehen lässt, um ihn in einen gewogenen Apparat zu führen, so kann man vermittelst Trockenröhren, welche vor diesem Apparate angebracht sind, ihn in demselben Zustande bei seinem Austritte, wie bei dem Eintritte finden, der Apparat kann sich daher nicht einmal durch das Hindurchleiten von Gas ändern; wenn aber die Gase durch Trockenröhren geleitet werden, um sich in einem gewogenen Apparate zu verdichten, ungefähr wie die Kohlensäure in einem Kaliapparat, oder oxydirter Wasserstoff in einem Chlorcalciumapparate, so ist es klar, wie auch Dumas erwiesen hat, dass, obgleich die Proberöhre diess nicht anzeigen, die Gase doch noch Wasser zurückhalten, welches man ihm nicht entreissen kann; dieses Wasser vermehrt das Gewicht der Kohlensäure, oder des Wassers, welches von dem oxydirten Wasserstoff herrührt. Dieser letztere Umstand ist wichtig, denn die feinsten Versuche würden hierbei darunter leiden, wenn es nicht so wäre, wie ich es eben gesagt habe, nämlich dass eine absolute Trocknung nicht nur möglich, sondern sogar sehr leicht ausführbar ist.

Um diess darzuthun, habe ich es auf folgende Weise angefangen. Luft wurde durch einen Trockenapparat mit Schwefelsäure geleitet, welcher nicht weniger als 3,1 M. lang war; er mündete sogleich in die Schwefelsäure. Der Trockenapparat endigte mit drei Röhren und mit einer Sicherheitsröhre, die erste gewogene Röhre mit Schwefelsäure bei 18° C., die zweite mit wasserfreier Phosphorsäure ebenfalls bei 18° gefüllt, die dritte endlich mit Schwefelsäure tauchte in ein Gemisch, welches man während der Operation in fünf und einer halben Stunde bei einer Temperatur von 20 bis 17 Grad unter Null erhielt. Man kann diess leicht durch ein Gefäss mit doppeltem Boden, von denen der obere wie

ein Sieb durchbrochen ist, erlangen. Nachdem ungefähr 40 Litres Luft durchgegangen waren, zeigten die drei Röhren bei ihrer Wägung keine Gewichtsvermehrung, die Phosphorsäure zieht demnach nicht mehr an als die Schwefelsäure bei 18° C. und letztere nicht weniger als die von — 18° C. Ich habe denselben Apparat bei einer sehr bedeutenden Menge Gas angewandt, und die Resultate veränderten sich nicht: statt des Schwefelsäureapparates wandte ich einen mit geglühtem Kali an, die Resultate blieben die nämlichen; in diesem Falle befreite ich die Luft zuvor von ihrer Kohlensäure. Wie auch die gewogene Röhre war, welche in Eis tauchte, sie zeigte nicht mehr als die, welche vorherging.

Ich liess Wasserstoff und Kohlensäure hindurchgehen, die Resultate blieben immer noch dieselben, vorausgesetzt nämlich, dass man sich im letzteren Falle wohl hütet, Kaliröhren anzuwenden, und dass die Operation stets mit Luft vorgenommen wird; die gewogenen Röhren variiren nicht im geringsten, die Natur der trocknenden Substanz ist daher nicht mehr geeignet, nur irgend etwas dem Gase zu entreissen. Ist diess Gas nun wirklich trocken?

In eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase brachte ich Kupferoxyd, welches ich mit Hülfe von Kohlenoxydgas reducirt hatte. Das reducirende Gas wurde so ausgetrocknet, dass eine gewogene Röhre keine Gewichtsvermehrung durch dasselbe mehr erlitt. Das Kupfer war vollkommen reducirt, die Luft wurde durch den nämlichen Trockenapparat getrieben, und die Apparate zur Aufnahme des Wassers wurden am entgegengesetzten Ende der Kupferröhre angebracht. Nachdem die Oxydation beendigt worden und der Luftstrom noch einige Zeit hindurch gegangen war, hatte von drei zur Aufnahme des Wassers bestimmten Röhren nur die erste ihr Gewicht um 0,0015 Grm. vermehrt, die letzte Röhre hatte das nämliche Gewicht. Bei diesem Versuche musste der Sauerstoff, von der Luft getrennt, sein Wasser verlieren, wenn er welches besass, und der Stickstoff konnte aus den Röhren zur Aufnahme des Wassers nur in dem Zustande austreten, in welchem es sich bei seinem Ausgange aus der gewogenen Röhre befand. Dieses Wasser konnte in zwei darauf folgenden Operationen geschätzt werden, die Wiederoxydation des Kupfers wurde vermittelst reinen Sauerstoffes bewerkstelligt. Das erstere Mal waren 31 Litres Sauerstoff nöthig, im zweiten Falle ungefähr 23 Litres; das

erstere Mal hatte die erstere Röhre um 0,0025 Grm. zugenommen, das zweite Mal um 0,0013, was auf das Litre in dem einen Falle 0,00008, in dem anderen 0,00006 im Gewicht giebt. Nehmen wir das Maximum dieser Mengen an, so würden 100 Litres Wasserstoff bei ihrer Verbrennung nicht mehr als 0,008 Grm. Wasser liefern zu dem gebildeten Wasser. Die Chemiker sehen leicht ein, warum ich das Kupferoxyd durch Kohlenoxydgas und nicht durch Wasserstoff reducirte, welcher letztere nach den Versuchen von Dumas vom Kupfer condensirt wird. Es scheint, das die von mir erhaltenen Resultate, wenn sie nicht eine vollkommene Austrocknung beurkunden, hinreichend beruhigend selbst für diejenigen sind, welche bei allen Versuchen unvermeidliche Fehler nur sehr gering anschlagen.

Die Gewissheit der vollkommenen Austrocknung der Gase ist auch eine wichtige Frage in den Fällen, wo eine Substanz durch den Verlust bestimmt wird, wie bei der Analyse der kohlensauren Salze der Fall ist. Noch wichtiger ist sie, wenn man sich durch Modification des Fritzsche'schen Apparates das Gewichtsverhältniss zwischen dem Aequivalent des Zinkes und des Wasserstoffes zu ermitteln bemühte, indem man letzteres durch den Verlust bestimmt; es müsste dann aus Trockenröhren vollkommen trocken austreten, denn es würde in dem Apparat sich bilden, wo die Zersetzung des Wassers vor sich geht; der Apparat enthält das gewogene Zink, wird mit dem Wasser und der Schwefelsäure gewogen und darf nur den Wasserstoff verlieren, dessen Gewicht dem des Metalles entsprechen würde.

Die Versuche, welche ich eben erwähnen will, beweisen es hinlänglich, wie ich glaube, dass gewisse Gase vollkommen trocken erhalten werden können; ich muss endlich sagen, dass ich nur mit solchen Gasen Versuche angestellt habe, welche fast gar keine Neigung haben, sich in Wasser zu lösen, und aus diesem Umstand habe ich schliessen müssen, dass, wenn der Versuch für Sauerstoff gültig ist, er es auch für Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff sein müsste; für den letzteren wäre diess kein unwichtiger Umstand, denn er kann niemals verdichtet werden.

Solchen Gasen, wie ich jetzt untersucht habe, ist das Wasser nur durch seine verschiedene Tension bei verschiedenen Temperaturen beigemischt, wie es in der That folgender Versuch beweist. Aus einer Wasserstoffentwickelungsflasche entwickelte

ich 12 Litres Gas und dann 4 Litres Luft; diese Gase wurden in zwei Waschflaschen mit Wasser geleitet, um sich damit zu sättigen; hierauf wurden sie durch eine Uförmige Röhre geleitet, welche voll trockener Bimssteinstücken war und in ein Kältegemisch tauchte, das während der Entwickelung auf — 20° bis — 18° erhalten wurde; hierauf passirten sie zwei gewogene Trockenröhren; nur die erstere hatte um 0,022 Grm. zugenommen, die zweite, in ein Gemisch von —18° eingetaucht, hatte nicht zugenommen. Die äussere Temperatur wechselte von + 18 Grad bis zu — 20 Grad; die Tension des Wasserdampfes ist 1,233 M.; sein Gewicht in einem Litre ist 0,0015 Grm. Die Menge, welche nicht im Zustand des Schnees in der erkälteten Uförmigen Röhre zurückgehalten wurde, ist daher geringer gegen die angegebene Menge, welche bei — 20 Grad 0,024 Grm. betragen würde, oder vielmehr bei 19 Grad, welches das Mittel der Temperatur während des Versuches war.

Wenn die Uförmige Röhre wäre gewogen worden, so hätte das Verhältniss der Spannkraft des Wasserdampfes bei + 18° und bei — 19° gefunden werden können. Dieser Versuch, welcher wiederholt dazu dienen könnte, die Wassermengen, welche in den Gasen bei den verschiedenen Temperaturen enthalten sind, kennen zu lernen, beweist wenigstens hier, dass keine andere Kraft als die Tension des Dampfes das Wasser in den Gasen zurückhält.

In den vorhergehenden Versuchen war die Länge der Trockenröhren 3,1 M., ihr Inhalt betrug 806 Cubikcentimeter *). Da die gewogenen Röhren durchaus keine Gewichtszunahme zeigten, so war das Gas absolut trocken; ich wollte mich versichern, ob eine solche Länge nöthig sei. Hierzu entwickelte ich aus einer Flasche, welche ein bestimmtes Gewicht Zink enthielt, Wasserstoffgas; es wurde in eine Waschflasche mit Schwefelsäure geleitet, hierauf ging es durch 7 Uförmig gebogene Röhren, wovon die sechs letzten gewogen waren. An zwei auf einander folgenden Versuchen ging das Gas mit verschiedener, aber immer mit gros-

*) Der Inhalt wurde auf folgende Weise erhalten: an die mit Luft gefüllten Röhren passte ich von einer Seite eine Röhre mit einer sehr feinen Spitze an, welche in Kalilauge tauchte; von der anderen Seite wurde ein Apparat, welcher schon mit Kohlensäure angefüllt war, angebracht, und in einer graduirten Röhre konnte ich alles Gas sammeln, welches die Zwischenräume des Bimssteines ausfüllte.

ser Geschwindigkeit durch, so dass in dem ersteren Versuche 35 Litres Gas in 6 Stunden 12 Minuten, und im zweiten Versuche 36 Litres in 6 Stunden 6 Minuten durch den Apparat hindurchgingen. Die zweite Röhre hat nur um 0,002 Grm. in dem ersten, und um 0,000 Grm. in dem zweiten Versuche zugenommen; die erste Röhre hatte eine Länge von 2,5 Decimetern, und ihr Inhalt betrug 26 Cubikcentimeter. In diesen beiden Fällen war das Gas beinahe vollkommen trocken durch den Aufenthalt von 23 Secunden in einer Trockenröhre, denn 100 Cubikcentimeter Gas, welche durch sie in einer Minute gehen, waren noch dazu sehr unvollkommen getrocknet in der Waschflasche mit Schwefelsäure. Dieser Aufenthalt von 23 Secunden ist das Höchste, denn das Gas kann sich wahrscheinlich nur partienweise in der Länge der Trockenröhre verdrängen. Aus diesen beiden Versuchen kann man schliessen, wie ich glaube, dass, da 35 oder 36 Litres Gas nur in einem Falle 0,002 Grm. Wasser gegeben haben, welches durch eine 2,5 Decimeter lange Trockenröhre nicht zurückgehalten wurde, eine vollkommene Austrocknung, wenn mit grossen Mengen Gas operirt wird, gesichert ist, wenn man das Doppelte, das Dreifache dieser Röhren anwendet.

Aus dieser Arbeit schliesse ich, dass eine vollkommene Austrocknung gewisser Gase, wie die des Sauerstoffes, welche keine oder nur geringe Verwandtschaft zum Wasser haben, eine mögliche und leicht ausführbare Sache ist.

XXXVIII.

Ueber das Sassafras-Oel.

Von

Saint-Èvre.

(*Annal. de Chim. et de Phys. Sept.* 1844.)

Dieses Oel zeichnet sich durch seine grössere Dichtigkeit, als die des Wassers, und durch seinen hohen Siedepunct aus. Da es überdiess einer Pflanze aus der Gruppe der Laurineen angehört, so schien sein Studium interessante Resultate zu versprechen.

Das käufliche Oel, ausgezogen aus dem Holze des *Laurus Sassafras*, ist eine leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit, von scharfem Geschmack und von einem an den Fenchel erinnernden Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,09 bei einer Temperatur von 10^{c}.

Der Destillation unterworfen, fangen gegen 115° C. Dämpfe an sich zu entwickeln. Der Siedepunct steigt schnell bis zu 228°, wo er constant bleibt, bis die grösste Menge übergegangen ist. Man ist auf diese Weise sicher, es von Terpentinöl zu scheiden, mit dem es häufig im Handel verfälscht wird. Es bleibt in der Retorte ein leicht gelblich-brauner Rückstand.

Das dargestellte Oel, der Elementaranalyse unterworfen, gab folgende Resultate:

1) 0,365	Grm. Subst.	gaben	0,213	Wasser	u.	0,965	Kohlensäure.
2) 0,355	—	—	— 0,2045	—		0,9415	—
3) 0,3985	—	—	— 0,227	—		1,0415	—

Diess giebt in Procenten:

		1.	2.	3.
C	=	72,07	72,32	72,17
H	=	6,40	6,39	6,40
O	=	21,53	21,29	21,43
		100,00	100,00	100,00,

was ganz mit der Formel $C_{18}\ H_{10}\ O_2$ übereinstimmt, denn diese giebt in der That:

C_{18} =	54	72,0
H_{10} =	5	6,6
O_2 =	16	21,4
	75	100,0.

Da man aber, indem man das Brom auf das Oel einwirken lässt, ein krystallisirtes Product erhält, und da die Analyse dieser mit demselben Oele dargestellten Verbindung Verschiedenheit in der Zusammensetzung zeigte, so scheint es, dass man mit einem Gemische von zwei Oelen arbeite, und dass es daher nothwendig sei, sie zu trennen. Ausserdem, wenn man in das destillirte Oel einen Strom trocknes und reines Ammoniakgas leitet, so erhält man eine von Stickstoff freie Flüssigkeit, welche durch Erkältung und freiwil-

lige Verdunstung fähig ist, in sehr voluminösen Prismen zu krystallisiren. Die Analyse dieser letzteren Krystalle gab folgende Resultate:

1) 0,351 Grm. Subst. gaben 0,1945 Wasser u. 0,940 Kohlensäure.
2) 0,4045 — — — 0,2265 — 1,0873 —

Diess giebt in Procenten:

	1.	2.
C =	73,03	73,30
H =	6,15	6,22
O =	20,82	20,48
N =	0,00	0,00
	100,00	100,00.

Da ich sah, dass der Kohlenstoffgehalt höher wurde und der Stickstoff fehlte, so glaubte ich das Oel einer Frostmischung aussetzen zu müssen, welche aus 12 Theilen Eis, 5 Th. Kochsalz und 5 Th. salpetersaurem Ammoniak bestand. Es opalisirte sogleich, und in der Frostmischung sich selbst überlassen, findet man nach 5 bis 6 Stunden das Gefäss besetzt mit grossen Krystallen, welche nicht weniger als ½ Cubikcentimeter gross und vollkommen weiss sind. Man presst sie schnell zwischen doppeltem Löschpapier, man lässt sie schmelzen und krystallisirt sie auf die nämliche Weise noch ein zweites Mal, und das Product ist dann zur Analyse fertig. Ich hätte sehr gewünscht, das Maass ihrer Winkel angeben zu können, de la Provostaye war selbst Willens, sich mit dieser Untersuchung zu beschäftigen; aber diese Krystalle der Temperatur der Luft ausgesetzt, verändern sich mit einer solchen unglücklichen Leichtigkeit, dass in kurzer Zeit alle genauen Messungen unmöglich werden.

Diese Krystalle mit der grössten Sorgfalt analysirt, gaben folgende Resultate:

1) 0,2815 Grm. Subst. gaben 0,1675 Wasser u. 0,7625 Kohlensäure.
2) 0,2445 — — — 0,665 Kohlensäure.
3) 0,2563 — — — 0,144 Wasser u. 0,695 Kohlensäure.
4) 0,383 — — — 0,217 — 1,0365 —

Nach Procenten giebt diess:

	1.	2.	3.	4.
C =	73,86	73,87	73,94	73,83
H =	6,61	„	6,24	6,29
O =	19,53	„	19,82	19,88
	100,00		100,00	100,00.

Diess stimmt mit der berechneten Formel $C_{20} H_{10} O_2$ überein, welche giebt:

C_{20} =	60	74,07
H_{10} =	5	6,17
O_2 =	16	19,76
	81	100,00.

Es musste daher interessant sein, zur Controle die Dichtigkeit des Dampfes zu nehmen.

Ein zuerst mit rohem Oele ausgeführter Versuch gab folgende Resultate:

1. Gewichtsüberschuss des auf der Wage geschlossenen Ballons	0,5865 Grm.
Temperatur des Oelbades	258° C.
Stand d. Barometers	0,7658 M.
Temperatur im Moment der Wägung	9,5°.
Stand d. Barometers	0,7658 M.
Inhalt des mit Quecksilber ausgemessenen Ballons	212,5 Cb. C.
Temperatur	9°.
Stand des Barometers	0,7658 M.
Volumen der zurückgebliebenen Luft	1,5 Cb. C.

Durch diese Zahlen, und indem man die Ausdehnung des Glases berücksichtigt, findet man 7,731 Grm. als das Gewicht eines Liters und 5,951 für die Dichtigkeit des Dampfes, welcher 2 Volumen entspricht.

Zwei mit gereinigtem Oele ausgeführte Versuche gaben folgende Resultate:

2. Gewichtsüberschuss des auf der Wage geschlossenen Ballons	0,5445 Grm.
Temperatur d. Metallbades	258° C.
Stand des Barometers	0,7502 M.
Temperatur während d. Wägens	10°
Inhalt d. Ballons	205 Cubikcentimeter.
Höhe des Barometers	0,7500.

Diese Resultate führen auf die Zahlen 7,608 Grm. als das Gewicht eines Liters und 5,856 als die Dichtigkeit zweier Volumina Dampf.

3. Gewichtsüberschuss d. Ballons	0,550 Grm.
Temperatur während d. Wägung	10° C.
Temperatur d. Bades	260° C.
Inhalt d. Ballons	209 Cubikcentimeter.
Stand d. Barometers	0,7503 M.
Gewicht eines Liters	7,54 Grm.
Dichtigkeit d. Dampfes	5,800.

Berechnet man die Dichtigkeit nach der Formel $C_{20}\ H_{10}\ O_2$, so findet man:

$$
\begin{aligned}
C_{20} &= 8,44 \\
H_{10} &= 0,668 \\
O_2 &= 2,210 \\
\hline
& \frac{11,338}{2} = 5,669.
\end{aligned}
$$

Die berechnete Formel des Oeles ist daher $C_{40}\ H_{20}\ O_4$ und entspricht 4 Volumen Dampf.

Einwirkung des Broms.

Giesst man mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln eine hinreichende Menge Brom auf das Sassafrasöl, so entsteht eine ziemlich heftige Einwirkung, es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure, und in dem Augenblick, wo diese aufhören, wird das Oel auf ein Mal hart und verwandelt sich in eine krystallinische Masse.

Man presst die Krystalle zwischen Papier, man wäscht sie hierauf mit der möglich geringsten Menge kalten Schwefeläthers, welcher das überschüssige Brom und eine weisse fadige Masse hin-

wegnimmt, welche keinen Wasserstoff enthält und die dem festen Chlorkohlenstoff zu entsprechen scheint, und welcher ihr hartnäckig anhängt. Kocht man die rückständige Masse mit Aether und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung, so erhält man eine beträchtliche Menge weisser nadelförmiger Krystalle, welche in Büscheln gruppirt sind. Diese Krystalle, welche auf den ersten Anblick ganz vollkommen erscheinen, halten noch eine harzige Masse zurück, welche ich oben erwähnt habe und die sehr schwer zu entfernen ist. Von einer ziemlichen Anzahl Analysen will ich die anführen, welche die übereinstimmendsten Resultate geben:

1) 0,668 Grm. Subst. gaben 0,084 Wasser u. 0,5398 Kohlensäure.
2) 0,2635 — — — 0,1515 — 0,986 —
3) 0,3285 — — — 0,004 — 0,2605 —
4) 0,177 — — — 0,028 — 0,1415 —

1) 0,2745 Substanz gaben 0,3815 Silberbromür.
2) 0,333 — — 0,4590 —
3) 0,700 — — 1,0810 —

In Procenten giebt diess:

	1.	2.	3.	4.
C =	22,03	21,28	21,62	21,8
H =	1,39	1,33	1,35	1,75
Br =	58,65	58,17	59,24	„
O =	17,93	19,22	17,79	„
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Behandelt man diese Krystalle mit kaltem Aether in einem Verdrängungsapparate, und zwar lange Zeit, so wird ihnen noch eine bedeutende Menge der harzigen und unkrystallisirbaren Substanz, welche sie verunreinigt, entzogen, und man erhält in kochendem Aether lösliche Krystalle, welche, im luftleeren Raume bei 130° getrocknet, folgende Zusammensetzung liefern:

1) 0,333 Grm. Subst. gaben 0,008 Wasser u. 0,018 Kohlensäure.
2) 0,450 — — — 0,010 — 0,024 —
3) 0,612 — — — 1,158 Silberbromür.

Diess macht in Procenten:

C	=	14,74	14,54
H	=	0,26	0,24
Br	=	79,84	
O	=	5,16	
		100,00.	

Diese Krystalle entsprechen der Formel der Substitution :

$$C_{20} \begin{matrix} H_2 \\ Br_8 \end{matrix} O_2,$$

welche giebt:

C_{20}	=	60	15,42
H_2	=	1	0,25
Br_8	=	312	80,20
O_2	=	16	4,13
		389	100,00.

Eine kochende Lösung von Kali verwandelt dieses Product in eine harzige, durchsichtige, spröde Masse. Das Brom wird nur theilweise entzogen.

Die Einwirkung des Chlors ist, wie es oft der Fall, weniger leicht zu studiren als die des Broms, die Producte sind bei weitem nicht so rein. Setzt man das gebromte Product einem starken Sonnenschein in einer Flasche mit trockenem Chlor aus, so erhält man als Endproduct nur eine gechlorte harzige Masse, welche keinen Wasserstoff enthält und ein Sequichlorür des Kohlenstoffes zu sein scheint.

Ein Strom trockener reiner schwefliger Säure, in das Oel geleitet, zersetzt es in zwei Substanzen von ungleicher Dichtigkeit; die eine, die viel leichtere, hat die Eigenschaft und die Zusammensetzung des ursprünglichen Oeles, die andere ist ganz davon verschieden. Diese beiden Producte habe ich noch nicht untersucht.

XXXIX.
Chemische Notizen.

Von
Dr. **Schubert** in Würzburg.

Verwitterte Soda. Wenn man die calcinirte käufliche Soda nicht zuvor durch Auflösen und Abdampfen in krystallisirte verwandelt, sondern blos der Luft aussetzt, so erfolgt das Verwittern nur äusserst langsam, oft bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Jahren noch nicht vollständig, da das stets vorhandene Aetznatron das Verwittern des kohlensauren durch Wasseranziehung aus der Luft zu verzögern scheint. Um eine fast so schnelle Verwitterung wie bei der krystallisirten zu erzielen, besprengt man sie mit so viel Wasser, dass sie beim nachherigen Mengen und Zerreiben der Klumpen mit den Händen nicht teigig wird, und zwar so oft, bis sie am darauffolgenden Tage das Wasser nicht mehr gebunden hat, also die Masse noch feucht erscheint.

Gewöhnliche käufliche calcinirte Soda nimmt beim Verwittern durchschnittlich um $\frac{1}{4}$ an Gewicht zu, es ist also weit vortheilhafter, verwitterte aus calcinirter, als aus krystallisirter käuflicher Soda zu bereiten, da die calcinirte fast noch billiger ist als letztere. Auch ist es schon wegen der Aufbewahrung der calcinirten Soda zweckmässig, sie zuvor verwittern zu lassen, weil sie sonst in nicht luftdicht verschlossenen Gefässen bald sehr harte Klumpen bildet, welche bei jedesmaligem Gebrauche erst ein Zerschlagen oder Zerreiben nöthig machen.

Würfelzucker. Das Lob desselben hat nun so ziemlich alle technischen Zeitschriften durchdrungen, und es lässt sich gegen die Zweckmässigkeit dieser Form auch nicht das Geringste einwenden. Dass er nicht mehr als der Zucker in Hüten kostet, schien sich daraus erklären zu lassen, dass diese Erfindung die Fabricanten in den Stand setzte, Zucker, den sie seiner unpassenden Form wegen sonst zu billigeren Preisen ablassen, oder mit geringerem Nutzen zu Hutzucker verarbeiten mussten, so wie auch den besseren Farinzucker vortheilhafter zu verwenden. Die Erfahrung hingegen, dass man von diesem Würfelzucker etwa $\frac{1}{8}$ mehr zum Versüssen von Caffee etc. bedarf, als von mittelfeinem Zucker in Hüten, brachte mich indessen bald auf eine andere Erklärungsweise, wie sich die Fabricanten *die Mühe des* Formens bezahlen lassen; ich dachte nämlich,

durch einen tüchtigen Zusatz von Stärkezucker, wobei dieselben natürlich nichts weniger als zu kurz kommen. Die damit angestellte Probe nach Trommer bestätigte meine Vermuthung vollkommen, indem die Auflösung schon nach wenig Stunden einen beträchtlichen gelben Niederschlag zeigte. Ich will hiermit nicht gesagt haben, dass aller Würfelzucker des Handels Stärkezucker enthalte, sonst würde man wohl längst etwas darüber gehört haben, allein ich hielt es dennoch für Pflicht, diesen Fall bekannt zu machen, und wäre es auch der einzige. Denn man wird gewiss lieber für die Form etwas mehr zahlen, als sich der Gewissenhaftigkeit der Fabricanten unbedingt anvertrauen, wenn sie einmal zu einem solchen Zusatze gewissermaassen befugt sind.

Vorkommen des Stärkemehls in Früchten. Nach Döbereiner's wiederholten Versuchen (dies. Journ. Bd. XXVIII. 1843. S. 167) ist Stärkemehl der Hauptbestandtheil der un- oder halbreifen Aepfel und Birnen, und Apotheker Meyer in Heilbronn giebt an (Buchner's Repert. VIII. Bd. 1820. S. 210), aus 1 Eimer Aepfelmost beim Ablassen 7 Unzen gelbliches Stärkemehl erhalten zu haben, welches im Fasse zurückgeblieben war und von Jod gebläut wurde.

Ich prüfte wiederholt halb ausgewachsene Aepfel auf Stärkemehl, ohne eine Spur von Reaction erkennen zu können. Auch Berzelius (Lehrb. 3. Aufl. VII. 1838. S. 583) stellt das Vorkommen der Stärke in Aepfeln und Birnen in Abrede. Endlich fand ich, dass das Vorkommen desselben erst einer späteren Entwickelungsperiode angehört. Ich erhielt nämlich im Monate September bei den meisten Winteräpfeln und Birnen schon beim Behandeln der Schnittfläche mit geistiger Jodtinctur eine so tief violette Färbung, wie man sie bei den Kartoffeln erhält, während bei den halbgewachsenen Früchten auch der Versuch, nach Abscheidung des Stärkemehls für sich, eine Reaction zu bekommen, erfolglos war. Als ich aber Mitte Octobers den Stärkegehalt quantitativ ermitteln wollte, fand ich in verschiedenen Sorten kaum noch eine Spur von Reaction. Die Zeit des Eintrittes, so wie des Verschwindens des Stärkemehlgehaltes vermochte ich bis jetzt nicht genauer zu ermitteln, denn die Vermuthung, dass letzteres mit der Zeit des Gelbwerdens der Schale oder der Schwärzung der Kerne zusammenhänge, bestätigte sich durchaus nicht, auch scheint sie *nicht bei* allen Sorten gleich zu sein.

Für die Prüfung des Traubenweins mag diese Beobachtung jedenfalls anwendbar sein, da die Bereitung des meisten Obstweins gerade in jene Zeit fällt, wo Aepfel und Birnen den grössten Stärkemehlgehalt zeigen. Doch beweist der Nichteintritt der Bläuung der Hefe durch Jod die Abwesenheit des Aepfelweins noch nicht so absolut, als der umgekehrte Fall dessen Gegenwart. So fand ich z. B. in einem Ende Octobers bereiteten Aepfelmoste keine Spur von Stärkemehl.

XL.
Ueber Antimonsuboxyd und Antimonwasserstoff.

(Aus einem Schreiben von *R. F. Marchand.*)

— — Sehr leicht und in grosser Menge kann man das Antimonsuboxyd erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Brechweinsteinlösung durch eine kräftige Grove'sche oder Bunsen'sche Batterie zerlegt. Unter lebhafter Gasentwickelung, welche nicht allein durch Zerlegung des Wassers, sondern auch die der Weinsteinsäure bewirkt wird, scheidet sich an dem positiven Leiter ein schwarzes Pulver aus, welches die Platinplatte alsbald bedeckt und von dieser in grosser Masse abfällt und auf dem Boden des Gefässes sich ansammelt.

Mit diesem Niederschlage fällt zugleich Brechweinstein nieder, wenn durch Zersetzung des Wassers die Lösung zu concentrirt wird. Das schwere Pulver wird auf einem Filter gesammelt und der Ueberzug der Platinplatte, der leicht von dieser zu trennen ist, hinzugefügt. Durch Auswaschen mit siedendem Wasser wird die Verbindung gereinigt. Sie stellt dann nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein schweres, sammtschwarzes Pulver dar, welches unter dem Mikroskope ein durchaus homogenes Ansehen besitzt. Unter dem Polirstahle nimmt es Metallglanz an, und diess könnte man als Grund angeben, dass Metall wirklich mit eingemengt sein könnte, wogegen jedoch seine Entstehung und seine ganz tief schwarze Farbe spricht.

Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, zerfällt es in Metall und sich auflösendes Oxyd; die schwarze Farbe verschwindet, obwohl erst nach anhaltendem Kochen, und metallisch glänzende, graue Flitter scheiden sich aus, welche schon mit unbewaffnetem Auge erkannt werden können. Wären diese von Anfang an in der

Substanz enthalten gewesen, so hätten sie der Beobachtung nicht entgehen können. Mit Weinsteinlösung gekocht, zerfällt die Verbindung gleichfalls in Metall und sich auflösendes Oxyd.

Der Analyse der Verbindung stellt sich eine gewisse Schwierigkeit entgegen, indem sie hartnäckig eine kleine Menge Feuchtigkeit zurückhält, die nur schwierig entfernt werden kann. Nachdem das Pulver über acht Tage im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, gab es beim Erhitzen im Röhrchen noch Wasser. In der Wärme kann man diess gleichfalls erst abscheiden, wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass man eine Zersetzung zu befürchten hat. An der Luft erhitzt, verglimmt es, ohne bemerkbaren Dampf auszustossen, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, zu Antimonoxyd ($Sb_2 O_3$); stärker erhitzt, bildet sich antimonsaures Antimonoxyd, jedoch kann dabei ein nicht unbedeutender Verlust nicht vermieden werden. Man würde aus der Gewichtszunahme, welche bei der Oxydation eintritt, die Zusammensetzung der Verbindung ableiten können, wenn dabei nicht das entweichende Wasser in Anschlag gebracht werden müsste.

0,540 Grm. der Substanz gaben 0,583 Grm. $Sb_2 O_3$, ein Resultat, welches jedoch noch einer Correction bedarf.

Die einfachste Analyse bot die auch diesem Suboxyde zukommende Eigenschaft dar, in der Hitze in Metall und Oxyd zu zerfallen. Von dieser machte ich Gebrauch.

Eine ziemlich enge, starke Glasröhre, an einem Ende zugeblasen, wird dem Gewichte nach bestimmt, das lufttrockene Suboxyd, welches sie zu $\frac{1}{4}$ des Volumens erfüllt, hineingebracht und gleichfalls gewogen. Ueber der Spirituslampe wird das Suboxyd bis zum Schmelzen erhitzt; am Boden des Röhrchens sammelt sich das geschmolzene Antimon und darüber bildet sich eine Schicht des geflossenen Antimonoxyds. War die Hitze hinreichend stark, so ist das letztere so leichtflüssig, dass alle kleinen, anfangs vertheilten Antimonkügelchen sich in dem kleinen Regulus sammeln. Hierbei entweicht die anhängende Feuchtigkeit nicht ganz ohne Geruch, der jedoch so unbedeutend ist, dass man den ganzen Gewichtsverlust für Wasser rechnen kann. War das Glasrohr hinreichend lang, 4—5 Zoll, so geht das Sublimat des Antimonoxyds nur bis in die Hälfte desselben, so dass dadurch kein Gewichtsverlust eintreten kann. Nach der Wägung kann man durch leise Hammerschläge den Antimonregulus völlig von

dem Glase und dem Oxyde trennen und ihn dem Gewichte nach bestimmen.

0,5595 Grm. des Suboxyds verloren beim Schmelzen 0,0115 Grm., also nahe zwei Procent; das abgeschiedene Antimon wog 0,288 Grm., es waren also, nach Abzug des Wassers, 0,548 Grm. Suboxyd in 0,288 Grm. Metall und 0,260 Grm. Oxyd zerfallen; in diesem sind 0,041 Grm. Sauerstoff enthalten, so dass auf 0,507 Grm. Metall 0,041 Grm. Sauerstoff kommen, oder auf 100 Th. Sauerstoff 1237 Th. Antimon. Die Verbindung besteht also aus 3 At. Sb und 2 At. Sauerstoff. Bringt man bei dem ersten Versuche die entsprechende Wassermenge in Anschlag, so erhält man aus 0,529 Grm. Suboxyd 0,583 Grm. Oxyd; diese Zusammensetzung stimmt mit der ersteren hinreichend genau.

		Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
3 Sb	= 2418	92,37	92,91	92,51
2 O	= 200	7,63		
	2618	100,00.		

Diese Zusammensetzung weicht wesentlich von der des Arseniksuboxyds ab, wie sie Hr. v. Bonsdorff bestimmt hat. Dieser gab bekanntlich As_2O dafür; möglich, dass die durch elektrische Zerlegung dargestellte Verbindung anders zusammengesetzt sei als das auf anderem Wege dargestellte Suboxyd, besonders da das elektrisch aus der arsenigen Säure abgeschiedene Suboxyd unter Wasser sich nicht in arsenige Säure umwandelt, möglich, dass auch hier eine Differenz stattfindet, wie bei dem Antimon- und Arsenikwasserstoff.

Zerlegt man eine concentrirte Salmiakauflösung mit einer sehr kräftigen Batterie auf die Weise, dass der negative Pol durch einen Antimonstab gebildet wird, so kann man unter gewissen Umständen ein Gas erhalten, welches wahrscheinlich *selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas* ist. Es ist mir bis jetzt auf keinem anderen Wege geglückt, diese Verbindung darzustellen, und auch diese Darstellung gelingt nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln, bei Anwendung derselben jedoch mit Sicherheit.

Man legt in ein rundes, flaches Porcellangefäss mit steilen Wänden, dessen Boden mit concentrirter Salmiaklösung bedeckt

ist, ein Antimonstäbchen, welches dick genug sein muss, um nicht völlig von der Flüssigkeit bedeckt zu werden. Am besten legt man das Stäbchen so nahe dem Rande des Gefässes, dass zwischen diesem und dem Metall etwas Flüssigkeit eingeschlossen ist. Das Metallstäbchen wird mit dem negativen Pole der Batterie verbunden. In die gewissermaassen abgesperrte Flüssigkeit taucht man einen dicken Platindraht, der mit dem positiven Pole verbunden ist, nahe dem Antimonmetalle ein, so dass ein ziemlich langes Drahtstück nahe neben diesem liegt. Während der lebhaftesten Gasentwickelung sieht man vom Antimon sich schwarze Flocken abscheiden, wahrscheinlich Wasserstoff-Antimon; und wirkt die Batterie kräftig genug, so beginnen alsbald fortwährende kleine Detonationen, die um so stärker sind, je grösser die zerplatzenden Blasen werden. Diese verbrennen mit lebhaftem Glanze und einer weissen Flamme, wie sie das Antimonwasserstoffgas zeigt. Ein weisser Dampf, der sich dabei ausscheidet, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Erscheinung in der That durch selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas hervorgebracht wird. Halle, d. 9. März 1845.

XLI.

Vorläufige Notiz über die Identität des Leukols und Chinolins.

Dr. Aug. Wilh. Hofmann hat seine Untersuchungen über das Steinkohlentheeröl fortgesetzt. Durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften des Leukols und Chinolins sind die Zweifel beseitigt worden, welche derselbe in seiner ersten Abhandlung über die Identität dieser beiden Körper ausgesprochen hat. *Leukol und Chinolin sind identisch.* Das vollkommen gereinigte Leukol giebt mit Chromsäure den gelben krystallinischen Niederschlag, welchen Gerhardt als charakteristisch für das Chinolin bezeichnet, ebenfalls.

Diese Thatsache, welche demnächst im Detail mitgetheilt werden soll, wurde bereits im verflossenen Sommer in dem hiesigen Laboratorium ermittelt und während meiner Abwesenheit, unter Andern, Prof. Wöhler mitgetheilt.

Justus Liebig.

XLII.

Ueber Platina.

Altes und Neues.

Von

J. S. C. Schweigger.

(In einem Schreiben an Professor Marchand.)

Ihre Zeitschrift, zunächst für das Neue bestimmt, schliesst Rückblicke auf das Alterthümliche nicht aus. Um so zuversichtlicher darf ich diess voraussetzen, da diese Zeitschrift sich mit einer früher von mir herausgegebenen vereinigte und also das eben ausgesprochene Princip gewissermaassen auf sie vererbt wurde. Doppelten Grund zur Erwägung, dass Rückblicke auf das Alterthümliche selbst den Charakter der Neuheit haben können, und speciellen Aufruf, den Blick zugleich rückwärts und vorwärts zu wenden, erhielten in der neuern Zeit die Chemiker durch die vortreffliche *Geschichte der Chemie von Höfer* *), welche bis zur dunkelsten Zeit des Alterthums zurückgeht. Als charakteristisch für die Urgeschichte der Chemie hebt derselbe sogleich einleitungsweise hervor, was ich in Bezug auf einen speciellen Zweig der Physik noch umständlicher nachzuweisen Veranlassung hatte, dass die alte Religion in der innigsten Verbindung stand mit Naturwissenschaft. Hinsichtlich auf Aegypten ist solches oft genug ausgesprochen worden. Es gilt aber in viel grösserer Ausdehnung; und weit einflussreicher war die in Mysterien eingeschlossene Naturwissenschaft auf die Welt, als unsere politischen Historiker sich vorstellen.

Unter den neueren Chemikern ist allein Bergmann zu nennen, der sich specieller mit der ältesten Geschichte der Chemie beschäftigte in seiner Schrift *de primordiis Chimiae. Upsaliae* 1779, welche Wiegleb übersetzte und mit Zusätzen bereicherte unter dem Titel: *Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der ältesten und mittleren Zeit.* Berlin und Stettin 1792. Unvergleichbar reicher sind die Mittheilungen, welche

*) *Histoire de la Chimie depuis les temps les plus reculés, jusqu' à notre époque, contenant une analyse détaillée des manuscrits alchimiques de la bibliothèque royale de Paris etc. etc. par le Dr. Ferd. Hoefer. Tom. I. et II. à Paris* 1842 *et* 1843.

in Höfer's Buche vorkommen, dessen zwei ersten Theile dieselbe Zeitperiode umfassen. Statt jedoch von dem eben so inhaltreichen als schön geschriebenen Buch im Allgemeinen zu sprechen, will ich eine Probe daraus mittheilen, welche sich auf die zuerst von Höfer gegebene Nachweisung bezieht, dass *Platina*, deren Fundorte sich neuerdings stets vermehrten, dem Alterthum nicht so fremd war, als man sich einzubilden pflegt. Schon bei dem Abschnitte, welcher von der Chemie der *Aegyptier*, *Phönicier* und *Hebräer* handelt, kommt der Verfasser S. 47 auf einige Metallverbindungen, welche den Benennungen *κασσίτερος* und *stannum* bei den Griechen und Römern zu entsprechen scheinen, Worte, deren Uebersetzung nur Philologen leicht wird, welche nicht darauf achten, ob alles, was vom Metall ausgesagt, zu der vorausgesetzten Natur desselben passe. Bei der Chemie der Griechen und Römer beginnt Höfer den Abschnitt vom *Zinn* S. 132 mit den Worten, dass eine grosse Dunkelheit in griechischen und römischen Schriftstellern herrsche hinsichtlich auf den Gebrauch der Worte *stannum*, *plumbum album*, *plumbum argentarium*, *cassiteros* (*κασσίτερος*), obwohl man gewöhnlich sich begnüge, diese Ausdrücke durch *Zinn* zu übersetzen. Nachdem er Stellen angeführt, die allerdings auf das Zinn passen, sagt er Folgendes, was ich am liebsten mit seinen eigenen Worten darlegen will (S. 133):

Quant au métal que l'on rencontrait dans les mines d'or (*elutia*), et qui, après le lavage du minérai, *se présentait sous la forme de calculs noirs*, *variés de taches blanches*, *à peu près du même poids que l'or*, et se trouvant pêle-mêle avec les sables aurifères au fond des corbeilles destinées à recueillir ce métal, ce n'est là certainement pas l'étain*). Quel était alors ce métal blanc, et aussi pesant que l'or? — Ce métal ne pouvait être que le *platine*. D'ailleurs, il n'est pas étonnant que les anciens aient connu le platine, puisque ce métal se rencontre souvent dans les mines d'or, et qu'il se présente, ainsi que l'or, avec l'aspect qui le charactérise.

---

*) In der Note wird folgende Stelle angeführt: Inveniuntur (eae arenae) et in aurariis metallis, quae elutia vocant, aqua immissa eluente calculos nigros paulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in calathis, in quibus aurum colligitur, remanent cum eo. Plin. *XXXIV. 16.*

Und hieran will ich nun folgende Bemerkungen reihen, welche sich auf die verschiedenen Benennungen der Platina im Alterthume beziehen.

I. *Platina als weisses Blei von Plinius bezeichnet.*

Man darf nur die von Höfer in der Note angeführte Stelle des Plinius lesen, um sich zu überzeugen, dass die von ihm gegebene Erklärung die einzig mögliche ist. Denn ein Metall, welches zugleich mit Gold im Flusssande vorkommt und bei der Auswaschung, *weil es gleiche Schwere mit Gold hat*, neben ihm zurückbleibt, was soll es anders sein als *Platina?* — Dennoch hat Niemand vorher die Stelle richtig verstanden. Beckmann in seinen *Beiträgen zur Geschichte der Erfindungen* (Bd. IV. S. 321—381) schrieb eine lange und gelehrte Abhandlung über das *Zinn* und machte aufmerksam, dass man allgemein glaube, das Zinn sei schon zu den Zeiten des Herodot, Homer und Moses bekannt gewesen. Dennoch fügt er bei: „Das Zinn gehört zu den Metallen, welche die Natur nicht gediegen darstellt, und wurde bisher nur in wenig Ländern gefunden. — Bedenklich scheint mir auch der Umstand, dass man unter den griechischen und römischen Alterthümern entweder nie oder höchst selten und zweifelhaft zinnerne Sachen gefunden hat, da doch Zinn in der Luft, im Wasser und in der Erde unveränderlich bleibt, wenigstens an Dauerhaftigkeit das Kupfer und Blei weit übertrifft, von welchen Metallen gleichwohl Alterthümer nicht selten sind." — Dessenungeachtet kommt Beckmann nicht auf den Gedanken, dass auf Platina passe, was Plinius von dem sogenannten *weissen Blei* sagt, welches er so gänzlich unterscheidet von dem schwarzen oder gewöhnlichen Blei, dass man sogleich merkt, es sei von einem durchaus verschiedenen Metalle die Rede, dessen Schwere blos zu einer Vergleichung mit dem Blei Veranlassung gab, obwohl es bei seinem bezeichneten Vorkommen neben Gold im Sande der Flüsse ein weit helleres Ansehen hatte, was eben durch den Zusatz *weiss* angedeutet werden sollte. — Fourcroy, der im *Système des connaissances chimiques* stets historische Bemerkungen jedem Artikel voraussendet, meint, Plinius habe *Zinn* unter *weissem Blei* verstanden. Jedoch Plinius nannte, wie schon

Beckmann hervorhebt, das silberhaltige Blei *stannum**), was er ausdrücklich mit dem Zusatze sagt: „aus dem weissen Blei kann man kein Silber ausschmelzen, wohl aber aus dem schwarzen.“ Ja, er fügt sogar bei, „Silber sei schmelzbarer als dieses weisse Blei, und lasse sich eben deswegen damit nicht löthen; überhaupt sei dieses weisse Blei unvermischt mit andern Metallen zu nichts zu brauchen.“ Das heisst doch offenbar: man fand bei der Bearbeitung dieses sogenannten weissen Bleies, d. h. des im Flusssande neben Gold vorkommenden rohen Platins, viele Schwierigkeit und konnte blos legirt mit andern Metallen es verarbeiten. Wirklich hat erst in unsern Tagen Wollaston die Verarbeitung des reinen Platins gelehrt, das noch jetzt nicht im Ofen zu schmelzen ist ohne Zusatz anderer Metalle.

II. *Platina mit dem Namen κασσίτερος.*

Plinius sagt, das *plumbum album* sei ein sehr kostbares Metall, von den Griechen *κασσίτερος* genannt, und erinnert, dass dieses Metall schon zu trojanischer Zeit bekannt gewesen nach dem Zeugnisse Homer's **). Demnach wäre *κασσίτερος* bei Homer im Sinne des Plinius durch *plumbum album*, d. h. also, wie wir eben sahen, durch *Platina* zu übersetzen. Und wirklich wird *κασσίτερος* lediglich als Schmuck der ersten Könige, einzig und allein des Agamemnon, des Achill und Diomed genannt. Dennoch dachten die Philologen an Zinn, ohnerachtet *κασσίτερος* und Gold stets neben einander stehen und es sich etwas spasshaft ausnimmt, wenn z. B. bei dem Harnisch des Agamemnon nach der Vossischen Uebersetzung (Il. XI. 25) von Streifen die Rede ist: „zwölf aus funkelndem Gold und zwanzig andre des Zinnes.“ Noch dazu sollte dieser Harnisch des Agamemnon als etwas ganz

---

*) Diess ist ganz klar, da Plinius sagt: Plumbum nigrum cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornace liquor, *stannum* appellatur, qui secundus, argentum. Und unmittelbar vorher hatte er gesagt: Non fit ex albo plumbo argentum, cum fiat ex nigro. Weiter heisst es: Albi plumbi natura plus aridi habet, contraque nigri tota humida est; ideo album *nulli rei sine mixtura utile est;* neque argentum ex eo plumbatur, *quoniam prius liquescit argentum.* Plin. XXXIV. c. 17. sect. 47. 48.

**) Plumbi duo genera, nigrum atque candidum. Pretiosissimum candidum, a Graecis appellatum cassiteron, *fabuloseque narratum in insulas maris atlantici peti*, vitilibusque navigiis circumsutis corio advehi. — Album habuit auctoritatem et Iliacis temporibus, teste Homero, cassiteron ab illo dictum. Plin. l. l. c. 16.

besonders Kostbares hervorgehoben werden, indem er als ein Gastgeschenk dargestellt, das ein Urenkel Phaethons, der reiche Herrscher in Kypros gegeben, welcher Paphos erbaut, wodurch wir also sogleich in den berühmtesten Mysterienkreis hineingeführt werden. Schneider, der einzige Philolog neuerer Zeit, der sich ernstlich mit Naturwissenschaften beschäftigte, sagt in seinem bekannten Schullexikon, nachdem er die auf *κασσίτερος* sich beziehenden Stellen der Iliade angeführt, mit Recht: „Aus den angeführten Stellen erhellt, dass man den *κασσίτερος* im Feuer erweicht und mit dem Hammer zu Platten gearbeitet verbrauchte, dass davon Beinschienen gemacht wurden, welche, wenn sie von dem weichen Zinne waren, schlechte Dienste wider den Stoss der Lanzen thun konnten. Daher ist es sehr zweifelhaft, ob Homer unter *κασσίτερος* Zinn verstanden habe.“ — Diess um so mehr, da, wie schon gesagt, Gold und *κασσίτερος* stets zusammengestellt werden; namentlich war es der Gott Hephästos, der auf dem künstlich von ihm gearbeiteten Schilde Achills eine Heerde anbrachte, zum Theil aus Gold, zum Theil aus Kassiteros gebildet. Auch die Schienen für Achill verfertigte er von Kassiteros, „der schrecklich schallte vom Speer getroffen“ (Il. XXI. 592). Offenbar kann hier nicht Zinn gemeint sein, sondern an ein edleres, zur Ausschmückung gleich dem Gold angewandtes, aber nicht weiches, sondern klingendes Metall ist zu denken. — Beckmann erinnert, dass zuerst im 4. Jahrhunderte *κασσίτερος* durch *stannum* übersetzt wurde, und dass dieser Uebersetzung dann im 6. Jahrhunderte Priscian folgte, diese Hauptautorität der grammatischen Philologen.

So berühmt war Kassiteros, dass er Inseln im atlantischen Meere, wo er gefunden wurde, den Namen gab. Plinius (so wie früher Herodot) erwähnt es, in der so eben in der Note angeführten Stelle, als fabelhafte Angabe der Griechen, dass Kassiteros auf diesen Inseln im atlantischen Meere gefunden werde. Da man *κασσίτερος* durch Zinn übersetzte, so dachte man an die britischen Inseln. Diess passt aber nicht, da die Inseln über Spanien hinaus liegen (*ex adverso Celtiberiae*, wie Plinius *lib. IV. cap.* 22. *sect.* 36 sagt), und die britischen Inseln doch zur Zeit des Plinius nicht als fabelhafter Fundort des Zinnes bezeichnet werden konnten. Charakteristisch übrigens ist es bei dem Zinn, dass es wohl an wenigen Orten der Erde gefunden wird, aber wo es vor-

kommt, stets in grosser Menge vorhanden ist, so dass es niemals zu den besonders kostbaren und seltenen Metallen gehören konnte. Man möchte daher eher bei den im atlantischen Meere liegenden kassiteridischen Inseln an die fabelhafte Atlantis der Alten denken. Ausdrücklich auch hebt Strabo zum Schlusse des dritten Buches seiner Geographie hervor, wie sehr die Phönicier sich bemühten, ihre Fahrt geheim zu halten zu den kassiteridischen Inseln, die, wie er sagt, nördlich vom Hafen der Artabrer (die das nordwestliche Vorgebirge Spaniens bewohnten) im hohen Meere liegen, und deren Bewohner er auf eine phantastische Weise schildert als ganz eigenthümlich in „lange schwarze Mäntel gekleidete Menschen, die mit Stäben einherwandeln, wie die Strafgöttinnen in den Trauerspielen.“ Auch in Nebenbeziehungen also fehlt die mysteriöse Einkleidung nicht. Im Lande der eben genannten Artabrer, führt Strabo an (*lib. III. sect.* 2. §. 9. *p.* 147 *ed. Casaub.*), sage Poseidonius, dem er jedoch keineswegs geneigt ist, viel Glauben zu schenken, „blinkt die Erde von Silber, Kassiteros und weissem Golde, denn es ist silberhaltig. Solche Erde führen die Flüsse; die Weiber schüren sie mit Rechen zusammen und schlämmen sie in geflochtenen Sieben über einem Kasten.“ Offenbar kann dem hier bezeichneten Vorkommen gemäss der Naturkenner unmöglich an Zinn denken, sondern wird schon darum *κασσίτερος* durch Platina zu übersetzen geneigt sein.

III. *Platina unter dem mystischen Namen Elektron* (*ἤλεκτρον*).

Die Fabelmasse, welche sich auf das Elektron bezog, recht absichtlich dazu bestimmt, dasselbe lediglich zu einer Sache der Mysterien zu machen, hat schon die Indignation eines Plinius erregt. Höfer kommt in seiner Geschichte der Chemie Th. I. S. 109 auf das Elektron zu sprechen, früher als vom *plumbum album* des Plinius die Rede sein konnte. Dieser Zufall gab wohl die Veranlassung, dass er bei der gewöhnlichen Ansicht stehen blieb, während er, nachdem er einmal die Ueberzeugung gewonnen, dass im hohen Alterthume das Platin nicht ganz unbekannt war, leicht dafür einen neuen Beweis in den Stellen über das Elektron würde gefunden haben. Nun aber sagt er darüber Folgendes in einer Note S. 109: „*L'électrum* signifie, chez les anciens, deux choses bien différentes: d'abord l'électrum proprement dit, c'est à *dire l'ambre jaune* ou *le succin*, qui est une substance organique

(espèce de résine fossile); en second lieu, une alliage d'or et d'argent, comme nous l'apprend Pausanias (lib. I.): *ἄλλο ἤλεκτρον ἀναμεμιγμένος ἐστὶν ἀργύρῳ χρυσός.* „Il existe un autre électrum, qui est une alliage d'or et d'argent.“ Comp. Pline XXXIII. 4: „Tout or est allié d'argent; la proportion en varie. C'est quelquefois la dixième, la neuvième, la huitième partie du poids. Lorsque la proportion de l'argent est d'un cinquième, l'or perd son nom, et prend le nom *d'électrum.*“ Un auteur italien, Cortinovis (*opuscoli scelti sulle scienze etc. Milano* 1760 *in* 4°), chercha à prouver, dans une savante dissertation, que la platine était connu des anciens sous le nom *d'électrum.* Les raisons, qu'il en donne, ne sont pas valables.“

Es ist meine Absicht, mich an Cortinovis's Meinung anzuschliessen, dessen Abhandlung ich übrigens nicht zu sehen bekommen konnte. — Zunächst wende ich mich zu Buttmann's sehr gründlicher Abhandlung über das Elektron im zweiten Theile seines *Mythologus* S. 337—363. Es sagt derselbe, um die Sonderbarkeit zu erklären, dass eine Metallmischung aus Gold und Silber denselben Namen erhalten habe, welchen man dem Bernstein gab, nämlich *ἤλεκτρον,* Folgendes S. 352: „Der Bernstein und das ihm ähnlich glänzende Metall können, so widersinnig *uns* *) auch das klingen

*) Dieses Erklärungsprincip ist überaus gewöhnlich unter den Philologen, besonders bei Erklärung der Dichter, so dass man glauben möchte, die Befreundung mit dem Widersinnigen gehöre mit zur Tendenz einer gewissen Art philologischer Vorbildung. Ganz speciell gab die gewöhnliche Ansicht der Mythologie Veranlassung, dass man die edelsten Geister des Alterthums befangen glaubte in lauter Unsinn, und diese Befangenheit gerade die naive alterthümliche Poesie nannte, selbst sich nicht scheuend vor ähnlicher Befangenheit, um desto poetischer zu erscheinen. So z. B. enthalten die so zahlreichen Stellen der Dichter von den Dioskuren, nach der gewöhnlichen Auffassung derselben, nichts als Widersinnigkeiten, welche man dennoch lange genug als classische bewundert und zur Einimpfung einer sogenannten classischen Bildung benutzt. Solches ist durch eine Reihe von Beispielen nachgewiesen in einem ganzen Capitel meiner *Einleitung in die Mythologie auf dem Standpuncte der Naturwissenschaft*, S. 286—326, und dergleichen Beispiele kann ich leicht um das Zehnfache vermehren, um darzuthun, welche Widersinnigkeiten entstehen, wenn sich die Philologie von der Naturwissenschaft trennt, wie solches neuerdings so allgemein Sitte geworden. Wirklich aber war bei der speciell in einzelnen Zeitperioden sich geltend machenden gelehrten Bildung die vorherrschend werdende Kälte und Abneigung gegen Naturwissenschaft stets das charakteristische Merkmal obscurantischer Zeiten. Anerkannt auch giebt es eine Auffassungsweise der Mythologie, welche mit dem Obscurantismus Hand in Hand geht und welcher eben darum eine rationalistische, an streng physikalische Hieroglyphen sich anschliessende Betrachtungsweise derselben besonders verhasst sein muss.

mag, für einerlei gegolten haben. Nämlich in jener Zeit einfacher Erfahrungskenntnisse konnten Dinge für einerlei gelten, die in gewissen, für die Sinne und den Gebrauch wesentlicheren Eigenschaften übereinkamen, während sie in andern, die dann aber für Nebenumstände galten, sehr verschieden waren. Am Bernstein überhaupt erinnerte Alles an das Gold, die gelbe Farbe, der herrliche Glanz, die grosse Kostbarkeit." — Abgesehen von der Durchsichtigkeit und der Brennbarkeit des Bernsteins, und blos die Farbe in Betrachtung gezogen, so ist diese doch keineswegs goldgelb; auch ist der Glanz des Bernsteins keineswegs herrlich, blos harzartig, unmöglich dem Golde vergleichbar; und zu den Seltenheiten gehörte der Bernstein im Alterthume durchaus nicht. Vielmehr sagt Plinius voll gerechter Indignation über die mysteriöse, dem Bernstein angereihte Fabelmasse: „von einer alltäglichen, *im Ueberflusse vorhandenen* Sache *) solche Dinge im Ernste zu sprechen, ist die grösste Menschenverachtung, eine unerträgliche Straflosigkeit der Lüge." — Man merkt nun schon, dass die Schriftsteller des Alterthums mannigfach gehemmt waren in ihren Forschungen nicht nur, sondern auch in Mittheilung des ihnen wirklich bekannt Gewordenen, wenn die Rede war vom Elektron. Nirgends aber kommt eine Stelle im Alterthum vor, wo der Bernstein mit dem Golde wäre verglichen worden. Da jedoch Buttmann einmal diese Vergleichung, so widersinnig sie *uns* (was er selbst hervorhebt) scheinen mag, im Geiste des Alterthums rechtfertigen zu können meinte: so versteht er auch eine höchst klare Stelle des Pausanias**) nicht, welche hier in der Note mit Buttmann's

*) Res quae quotidie inveniatur (oder invehatur nach anderer Lesart) atque abundet, heisst hier der Bernstein. Plin. H. N. XXXVII. *cap.* 2. *sect.* 11. *in fin.*

**) Pausanias V. *cap.* 12. *p.* 406 *ed.* Casaub. sagt: *τὸ δὲ ἤλεκτρον τοῦτο, οὗ τῷ Αὐγούστῳ πεποίηνται τὴν εἰκόνα, ὅσον μὲν αὐτόματον ἐν τοῦ Ἠριδανοῦ ταῖς ψάμμοις εὑρίσκεται, σπανίζεται τὰ μάλιστα, καὶ ἀνθρώπῳ τίμιον πολλῶν ἐστιν ἕνεκα· τὸ δὲ ἄλλο ἤλεκτρον ἀναμεμιγμένος ἐστὶν ἀργύρῳ χρυσός.* Buttmann sagt: „Merkwürdig ist, wie die Ausdrücke eines übrigens sehr sachkundigen Mannes, des Pausanias, noch ganz von der Art sind, dass man sieht, Bernstein und das metallische Elektron waren ihm nur verschiedene Formen und Arten desselben Stoffes. — Nämlich bei Gelegenheit jenes Standbildes, das wohl ohne Zweifel von dem Metall Elektron gemacht war, giebt er eine kurze Notiz vom Elektron überhaupt und drückt sich so aus: Von diesem Elektron, wovon das Bild des Augustus gemacht ist, giebt es zwei Arten; die eine (und nun bezeichnet er den Bernstein) ist sehr selten und kostbar, die andere ist eine Mischung von Gold und Silber." — Aber der Bernstein war zu Plinius's Zeiten nicht selten und kostbar, wie wir vorhin sahen, und

Erklärung (oder Verdunkelung vielmehr) angeführt und, wie jeder sieht, in wörtlich treuer Uebersetzung also lautet: „Dieses Elektron, woraus die Bildsäule des Augustus gemacht und welches als *Naturproduct* (*αὐτόματον*) *sich findet in dem Sande des Eridanus*, ist sehr selten und steht daher in hohem Werthe bei den Menschen, das andere Elektron aber ist mit Silber gemischtes Gold.“ — Pausanias setzt also offenbar das Naturproduct dem Kunstproduct entgegen. Man suchte nämlich das im Sande des Eridanus vorkommende Naturproduct (was unmöglich Bernstein sein konnte, woraus sich auch, wie Buttmann selbst zugesteht, keine Statue machen lässt) durch Mischung von Gold mit Silber nachzuahmen. Also muss jenes Naturproduct nothwendig ein edles (wie Pausanias sagt, „sehr seltenes“) Metall gewesen sein, das auch an Werth dem Golde vergleichbar, nur von hellerer Farbe war. Dem natürlichen Vorkommen gemäss im Flusssande werden wir also nothwendig an *Platina* denken müssen.

Nun aber wird es nöthig sein, vorzugsweise davon zu sprechen, wie Platina zu dem Namen *Elektron* kommen konnte. Und hier wird uns Buttmann, der als Grammatiker, wenn er von etymologischen Gegenständen handelt, ganz in seinem Fache ist, auf den richtigen Weg führen können. Derselbe leitet nämlich in der angeführten Abhandlung S. 355—363 *ἤλεκτρον* von „*ἕλκειν*, *ziehen*“ ab und rechtfertigt diese Ableitung durch analoge Beispiele vollkommen von grammatischer Seite. Gut ist seine Bemerkung, dass die Benennung des Bernsteins auch in andern Sprachen von der Erscheinung des Anziehens abgeleitet zu sein scheine, worüber er zum Schlusse seiner Abhandlung Folgendes sagt: „Die heutige französische Trivialbenennung *tire-paille* hat Sacy schon mit der orientalischen, *karuba*, verglichen, welches im Persischen buchstäblich *Strohräuber* heisst. Der zweite Theil dieses Namens, *ruba*, *Räuber*, stimmt, wie so viele andere persische Wörter, mit der germanischen Wurzel gleicher Bedeutung über-

---

Buttmann wird unmöglich beweisen können, dass er zu Pausanias's Zeiten zur Seltenheit geworden. Uebrigens kommt der Bernstein wohl im Meere, aber nicht im Flusssande vor, wie jenes seltene Metall, woraus die Bildsäule des Augustus gemacht war. — Ein Zeitgenosse des Augustus, Virgil in seiner Aeneïde (VIII. 624), lässt Beinschienen aus Elektrum und reinem Gold (ocreas electro auroque recocto) vom Vulcan für den Aeneas machen, in offenbarer Nachahmung Homer's, der Il. XVIII. 613 Schienen für Achill vom Hephästos machen lässt aus Kassiteros. Virgil übersetzte also *κασσίτερος* durch *electrum*.

ein, und dadurch wird es sehr wahrscheinlich, dass der Name *raf, rav*, den der Bernstein in den nordgermanischen Sprachen führt, ebenfalls zu der Wurzel *raffen*, *rauben*, gehöre. — Und damit vergleiche man wieder die Notiz aus dem Oriente bei Plinius (XXXVII, *c.* 2. *sect.* 11), dass in Syrien die Weiber an den Spindeln Wirbel gehabt von Bernstein und ihn *Räuber* (*harpaga*) nannten, weil er Blätter, Stroh und Fasern der Kleider anzieht." — In diesem Sinne nun konnte die natürlich vorkommende Platina mit gutem Grunde *Elektron* genannt werden, weil sie wegen ihres Eisengehaltes magnetisch ist, und zwar nicht blos vom Magnet angezogen wird, sondern auch in grössern Stücken geradezu polarisch vorkommt. Da also die natürlich vorkommende Platina sich dem Magnet anschloss, so war sie schon dadurch im Alterthume der wissenschaftlichen Naturforschung entzogen und gehörte den Mysterien an, worin der Magnetismus eine so grosse Rolle spielte, wie ich nicht blos philologisch streng, sondern auch mit Nutzen für die neuere Physik nachgewiesen habe in meinem Buche über die *samothracischen Mysterien*, welches ich unter dem Titel einer „*Einleitung in die Mythologie auf dem Standpuncte der Naturwissenschaft*" herausgab*). — Der Name Elektron für die natürlich

---

*) Als Probe für die Bedeutsamkeit dieser Betrachtungsweise der samothracischen Mysterien kann es gelten, dass eben dadurch die Beschauung alterthümlicher Kunstwerke, so wie das Lesen der denselben sich anschliessenden Dichter des Alterthums genussreicher wird. In der Art erscheint uns z. B. die Ilias, welche, um mit Goethe zu reden, den Philologen als ein Flickwerk gilt, mit einem Mal als ein grossartiges, schönes Ganze. Wer den darauf sich beziehenden letzten Abschnitt der oben genannten naturwissenschaftlichen Mythologie gelesen hat, kann nun auch leicht abnehmen, warum der (als Elektron polarisch vorkommende und daher den Mysterien sich anschliessende) Kassiteros in der Iliade allein mit den dioskurischen Wesen Achill und Diomed in Verbindung gebracht wird und selbst der von Agamemnon getragene Kassiteros dem verwandten kyprischen Mythenkreis angeschlossen ist. Da aber in der Iliade die mysteriösen Beziehungen blos den dunkeln Hintergrund bilden, worauf die Gestalten der Helden in um so lichterem Glanze hervortreten, so vermeidet Homer den mysteriösen Ausdruck Elektron in der Iliade gänzlich. Aber in der Odyssee, welche die magischen Fabeln der Mysterien gewissermaassen zur Schau trägt, kommt umgekehrt nie der Ausdruck Kassiteros vor, sondern Elektron glänzt neben Gold im magisch geschmückten, einer Götterwohnung ähnlichen Palaste der Helena und des Menelaus (Od. IV. 73); Phönicier bringen an den Hof des Königs ein Busengeschmeide von Gold und besetzt mit Elektron (Od. XV. 459). Und auch das Halsband, welches als Brautschmuck der Penelopeia geboten wird, ist „golden, besetzt mit Elektron, der strahlenden Sonne vergleichbar" (Od. XVIII. 296). Was ich hier andeute mit Hinsicht auf den Gebrauch der Worte *Kassiteros* und *Elektron*, wo der eine Ausdruck für *dieselbe Sache* allein der Iliade, der andere allein der Odyssee eigenthüm-

vorkommende Platina ist also ein aus den Mysterien stammender und war für die mit magnetischer Polarität begabten Platinstücke sehr verständig gewählt, passte aber nicht auf die (in der von Höfer angeführten Stelle auch von Plinius erwähnte) Legirung von Gold und Silber, womit man die Platina nachzuahmen strebte, um sogenanntes weisses Gold darzustellen, welchen Namen ja auch bei uns eine Zeit lang die Platina getragen hat.

IV. *Platina mit dem alterthümlichen Namen des weissen Goldes.*

Offenbar ist der Name „*weisses Gold*" besser gewählt für Platina, als der von Plinius gebrauchte „*weisses Blei.*" Da Platina, wie wir eben sahen, den mystischen Namen Elektron erhielt, welcher allerdings zunächst nur den polarisch vorkommenden Stücken angemessen war: so ist es zweckmässig, dass wir uns an Herodot wenden, der so behutsam ist bei allen mit den Mysterien zusammenhängenden Dingen, und hören, was er uns über *Elektron* und über den Fluss *Eridanus* sagt, wobei er auf das im Norden vorkommende Gold zu sprechen kommt, während bei einer andern Veranlassung vom weissen Golde die Rede ist. *Eridanus* reiht sich bekanntlich den Sternbildern an. Schon daraus merken wir, dass, wenn vom Vorkommen des Elektron im Eridanus die Rede, wir nicht an den Fluss Po in Italien denken dürfen, in dessen Sand ohnehin keine Platina vorkommt, vielmehr durch den Namen Eridanus der Zusammenhang des Elektron mit den Mysterien auf's Neue angedeutet ist. Herodot, wie es scheint, eben so unwillig über die Fabelmasse der Mysterien, als späterhin Plinius, sagt in seiner Geschichte *lib.* III. *cap.* 115: „Ueber den äussersten Westen Europa's weiss ich nichts Zuverlässiges zu sagen. Denn ich glaube weder, dass dort von den Einwohnern ein Fluss *Eridanus*

---

lich, steht nicht so isolirt, als man vielleicht glauben möchte. Nur haben die Philologen den Wink unbeachtet gelassen, den ihnen Plinius gab, indem er sagt (H. N. XXX. *cap.* 1. *sect.* 2): „Es ist sehr beachtungswerth, dass Homer bei dem trojanischen Kriege so sehr stillschweigt von magischer Kunst, so sehr aber auf sie eingeht in den Irrreisen des Ulysses, dass fast das ganze Werk aus nichts Anderem besteht." — Plinius unterscheidet also die Ilias und die Odyssee durch die Art ihres Verhältnisses zu den Mysterien. Aber da die Philologen nicht einmal darauf achteten, wie beschränkt die Schriftsprache durch die Mysterien war, so gingen solche blos flüchtig hingeworfene Andeutungen, wie die eben angeführte des Plinius, *gänzlich für sie verloren.*

genannt werde, welcher ausfliesst in's Meer gen Norden, und woraus das Elektron kommen soll; noch weiss ich etwas von den kassiteridischen Inseln, woraus Kassiteros zu uns kommt. Denn theils zeigt schon der Name *Eridanus*, dass er griechisch, nicht ausländisch ist, von einem Dichter gebildet; theils konnte ich trotz aller Mühe von keinem Augenzeugen erfahren, wie das Meer beschaffen über Europa hinaus. Von dem äussersten Ende her kommt Kassiteros und Elektron. *Dass im Norden Europa's überaus viel Gold sei*, ist offenbare Thatsache; wie es aber gewonnen wird, auch darüber weiss ich nichts Zuverlässiges zu sagen." — Man sieht, Herodot will eine nicht zu bezweifelnde Thatsache zweifelhaften Fabeln anreihen. Dass er *Kassiteros*, *Elektron* und *Gold* zusammenstellt und in sofern als etwas Verwandtes bezeichnet, liegt vor Augen. Mit Fabeln aber, sagt er, ist der Ursprung des Kassiteros und Elektron umhüllt. Und diese sind, wie er unmittelbar darauf anführt, auch dem Golde beigefügt, das im Norden von Greifen bewacht werden soll. — Gewöhnlich übersetzt man freilich in der angeführten Stelle Herodot's *Kassiteros* mit *Zinn*, und *Elektron* mit *Bernstein*. Dass jedoch das im Sande des Eridanus vorkommende Elektron nicht Bernstein sein könne, leuchtet von selbst ein, während hierüber auch die vorhin angeführte Stelle des Pausanias auf die unzweideutigste Weise entscheidet. Ganz bezeichnend nennt der alte Lexikograph Hesychius das Elektron ein goldartiges Metall (μέταλλον χρυσίζον), welches er mit dem Mythos vom Phaethon in Verbindung bringt. — Und wenn wir daran erinnern, dass uns, wie Bailly *) gezeigt hat, die älteste Geschichte der Astronomie auf den Norden Europa's hinführt, dass noch jetzt die Indier den Götterberg mitten in den Nordpol versetzen, den Ursprung der Brahminen aus dem Norden ableiten und Sibirien als ein heiliges Land betrachten, so können wir gar wohl glauben, dass man im hohen Alterthume schon bekannt war mit dem sibirischen Golde, und dann auch wohl mit der Platina Sibiriens. Die Stelle Herodot's, dass aus dem Norden viel Gold komme, ist wenigstens eben so unzweideutig als beachtenswerth.

Und nun wollen wir zu einer andern Stelle Herodot's über-

*) Bailly's Geschichte der Sternkunde des Alterthums, übers. Leipzig 1777. Bd. I. S. 208. Vergl. meine *Einleitung in die Mythologie auf dem Standpuncte der Naturwissenschaft*, S. 383.

geben, worin sogar das specifische Gewicht des sogenannten weissen Goldes richtig bezeichnet ist, nämlich grösser als das des Goldes. Herodot erzählt nämlich von den überaus grossen Geschenken, welche Krösus in den Tempel des delphischen Apollo sandte. Dabei kommen Platten vor von reinem Gold und von weissem Golde, die alle gleich gross waren, als Postament eines darauf gesetzten goldenen Löwen dienend, deren Länge, Breite und Dicke genau bezeichnet wird. Von den Platten aus reinem Golde wog jede drei halbe Talente (d. h. anderthalb Talente), von denen aus weissem Golde aber zwei Talente. Das bezeichnet doch offenbar, dass weisses Gold schwerer sei als reines Gold in dem Verhältniss 2 : 1,5 oder 4 : 3. Allerdings ist das Gewicht des chemisch reinen Goldes etwa 19,5, und das der Platina 21,7. Da aber Gold in der Natur gewöhnlich mit Silber gemischt vorkommt, und, wenngleich Herodot von gereinigtem Golde spricht, wir dennoch nicht berechtigt sind, chemisch reines vorauszusetzen; da ferner in Erwägung zu ziehen ist, dass die Goldplatten wahrscheinlich gegossen waren (weil sie eine Dicke hatten von einer Palma, d. h. ungefähr die Dicke der vier nebeneinander gelegten Finger der Hand), die Platten von Platin, das sich blos schweissen, nicht schmelzen lässt, nothwendig gehämmert sein mussten, während die gehämmerte Platina nach Brisson ein specifisches Gewicht von 20,336, die gewalzte sogar von 22,069 hat, nach Mohs aber das natürlich in Geschieben vorkommende Gold von hochgelber Farbe ein specifisches Gewicht von 14,857 hat, so kommen wir dadurch ungefähr auf das Verhältniss 15 : 20 oder 16,5 : 22 = 3 : 4, wie das Verhältniss gleicher Platten gelben und weissen Goldes von Herodot bestimmt ist.

Schweighäuser, der eine sehr gute Ausgabe des Herodot veranstaltete, macht hier den Principien der sogenannten höheren Kritik gemäss die Bemerkung, es sei nothwendig, die Stelle Herodot's im Widerspruche mit allen Handschriften so zu corrigiren, dass das Gewichtsverhältniss der Platten aus reinem Golde zu denen aus weissem Golde nicht wie 1,5 : 2, sondern wie 2,5 : 2 oder 5 : 4 herauskomme *). Denn das weisse Gold könne nichts Anderes als mit Silber gemischtes Gold gewesen

---

*) Er verwandelt nämlich den Ausdruck τρία ἡμιτάλαντα in τρίτον ἡμιτάλαντον, was so viel als 2½ Talente bezeichnen soll.

sein, Herodot aber doch unmöglich sich vorgestellt haben, Gold mit Silber gemischt, sei specifisch schwerer als reines Gold. Die Conjectur zur Verbesserung des Textes wurde zuerst von Matthiä in Frankfurt im Jahr 1810 in einem Schulprogramme gemacht und ging dann sogleich (obwohl im Widerspruche mit allen Handschriften) in den Text über und daraus in alle Uebersetzungen. Andere Philologen hatten zuvor durch unrichtige Auffassung der bei den Platten von Gold und weissem Gold angegebenen Dimensionen nachgeholfen, als ob die letztern grösser gewesen wären. Schweighäuser zeigt jedoch sehr gut, dass diese Aushülfe unmöglich und durchaus dieselbe Dimension bei den beiden Arten von Platten angegeben sei. Eben darum war ihm Matthiä's Conjectur um so willkommener.

Man sieht, mit wie vielen Schwierigkeiten der Physiker und Chemiker bei dem Studium der alten Geschichte seiner Wissenschaft zu kämpfen hat, und wie wenig er den Uebersetzungen, Auszügen und Citaten der Philologen trauen dürfe. Und diess ist noch weit mehr der Fall, wenn von den in den Mysterien verborgenen naturwissenschaftlichen Dingen die Rede ist, womit den alten Physikern eben so wenig erlaubt war, sich experimentell zu beschäftigen, als davon etwas aufzuzeichnen*), so dass blos räthselhafte Andeutung für Mysterienkundige (für welche man im Grund allein zu schreiben gewohnt war), zum Theile selbst in fabelhafter Einkleidung, möglich blieb. Dieser Gesichtspunct aber wurde bisher ganz übersehen von den Interpreten, woraus noch weit grössere Missdeutungen der einfachsten Dinge entstanden als diejenigen sind, welche ich so eben bei Erklärung der angeführten, durchaus klar und unzweideutig geschriebenen Stellen des Pausanias und Herodot zur Sprache brachte.

V. *Ueber einen neuen, durch eine Eigenschaft der Platina herbeigeführten naturwissenschaftlichen Mysticismus.*

Während die magnetische Polarität, wodurch öfters rohe Platinastücke sich auszeichnen, die mysteriöse Benennung Elektron im Alterthume veranlasste, so gab in neuerer, ohnehin zum My-

*) Diess ist streng nachgewiesen in meiner Abhandlung „über naturwissenschaftliche Mysterien in ihrem Verhältnisse zur Literatur des Alterthums," welche im Jahre 1848 als Denkschrift zur Säcularfeier der Universität Erlangen erschien.

sticismus hinneigender Zeit eine vor etwa 20 Jahren von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des reinen Platins zu der ihrer Natur nach mystischen Theorie von einer *katalytischen Kraft* die Veranlassung. Denn dieser mystische Ausdruck verdankt seine Entstehung der Entdeckung, dass Platin die Knallluft zur Vereinigung bestimmt, ohne selbst dabei chemisch verändert zu werden. Es scheint also dieses Metall blos durch seine Gegenwart zu wirken. Und wirklich, wenn es dabei auf weiter nichts ankommt, als dass die Oberfläche des Platins von jeder Unreinigkeit befreit sei, wie Faraday zu zeigen suchte (obwohl er eben so wenig die Natur der zu entfernenden Unreinigkeit anzugeben vermochte, als die Art ihrer Gegenwirkung): so wirkt allerdings die reine Platinoberfläche blos durch ihre Gegenwart auf eine höchst geheimnissvolle Weise, ganz streng durch eine nothwendig vorauszusetzende „*verborgene Qualität*," und der mystische Ausdruck „*katalytische Kraft*" wird dann unvermeidlich. — Man sieht, dass es nicht meine Absicht ist, diesen mystischen Ausdruck zu tadeln. Nur diess sage ich: da die Geschichte der Naturwissenschaft uns lehrt, wie gefährlich die Annahme verborgener Qualitäten sei, so erfordert es der Geist der neuern Physik und Chemie, der Natur dieser hier auftretenden verborgenen Qualität nachzuforschen.

Faraday hatte die grösste Veranlassung, die Erscheinung aus elektrischem Gesichtspunct aufzufassen, nachdem er wahrgenommen, dass positiv geladene Platindrähte oder Platinastreifen die Knallluft zur Vereinigung disponiren, ja selbst Explosion herbeiführen können. Da er aber sah, dass auch negativ geladene Platinastreifen auf gleiche, obwohl schwächere Weise wirken, so hielt er es für nöthig, jede Beziehung der Erscheinung auf Elektricität aufzugeben. Umgekehrt aber war die Entdeckung Faraday's sehr günstig meiner Auffassungsweise der krystallelektrischen Wirkungsweise des Platins bei Vereinigung der Knallluft *). Und gerade der Umstand, dass auch die negative Ladung der Platina nicht absolut unwirksam, sondern nur schwächer wirksam war, konnte für die Richtigkeit dieser meiner Auffassungsweise der Erscheinung ein neues Zeugniss geben.

---

*) S. die Abhandlung über Döbereiner's neues Feuerprincip, und eine zweite über Krystall-Elektricität als allgemeines Naturprincip, im Journal für Chemie und Physik, 1823. Bd. XXIX. S. 211—250.

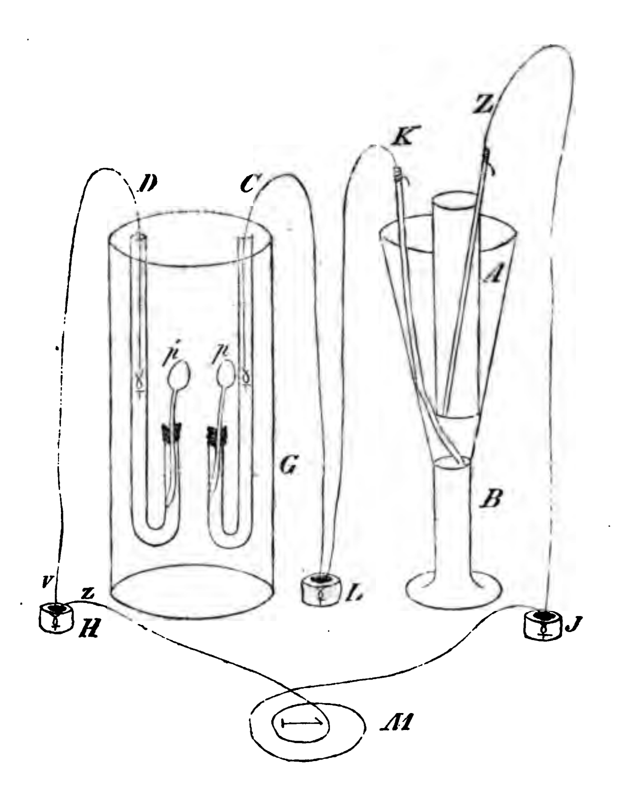
Um die Sache näher zu prüfen, bediente ich mich derselben schwachen constanten Kette, womit Dr. Wach *) in Bielefeld, damals Assistent am physikalischen Cabinet und chemischen Laboratorium der hiesigen Universität, zuerst gelehrt hatte, Kupfer sogleich in fester zusammenhängender Form zu reduciren. Es war mit dieser schwachen constanten Kette sehr leicht möglich, Platina im gemeinen Flusswasser zu laden, ohne dass auch nur eine Spur von Gasentbindung zum Vorschein kam. Wenn also Faraday, der in schwefelsaurem Wasser durch starke Gasentbindung die Platina lud, eben diese Gasentbindung als Mittel betrachtete, alle Unreinigkeit von der Oberfläche seiner Platinstreifen zu entfernen, so war diese Erklärungsweise nun nicht mehr möglich. Und dennoch disponirten die geladenen Platinstreifen oder Platindrähte die Knallluft zur Vereinigung.

Ich will den Apparat beschreiben, dessen ich mich bediene. Ueber eine Röhre, etwa $\frac{1}{2}$—1 Zoll im Durchmesser, sei eine Blase gespannt, worauf ein etwas längerer hervorragender starker Zinkdraht *Z* ruht. Diese Röhre *A* kann leicht, indem man etwas Kork einschiebt, oder sie mit Siegellack anklebt, in einem Glase *B* freischwebend gehalten werden, was nicht einmal nöthig ist, wenn man sich eines kegelförmigen Glases bedient, während nebenbei ein Kupferstreif *K* angebracht und Kupfervitriolauflösung (mit etwas überschüssigem Kupfervitriol) in's Glas gegossen ist. *C* und *D* stellen umgebogene Glasröhren vor, in denen unten der Stiel eines kleinen Platinlöffelchens eingesiegelt ist, doch so, dass er unter dem Siegellack hervorragt und von dem in die Röhre gegossenen Quecksilber berührt werden kann. Im Glase *G* kann gewöhnliches Brunnenwasser, oder auch schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, mit den Platinlöffelchen *p* und *p'* in Berührung gebracht werden.

Durch *M* ist ein sehr empfindlicher Multiplicator mit Doppelnadel angedeutet; *H*, *J*, *L* stellen Korkstöpsel vor, die oben etwas ausgehöhlt sind, so dass einige Tropfen Quecksilber eingegossen werden können, womit die in den Kork eingesteckten Leitungsdrähte leicht auf eine bleibende Weise in Berührung zu bringen sind.

---

*) Journal für Chemie und Physik, Bd. LVIII. S. 20—66.



So empfindlich der Multiplicator sein mag, so wird er doch blos bei der ersten Schliessung der Kette einen lebhaften Ausschlag geben, bald aber auf Null zurückkommen. Die Platina nämlich wird geladen, und zwar p positiv und p' negativ geladen, wodurch ein dem ursprünglichen entgegengesetzter Strom entsteht, so dass also jener ursprüngliche Strom sofort mit der Gegenwirkung des Leiters zu kämpfen hat. So stark ist die von der geladenen Platina ausgehende Gegenwirkung, dass, wenn man in die Röhre *A* schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gebracht hat, man ruhig noch Tropfen Schwefelsäure hinzusetzen und starkes Aufbrausen des Zinks veranlassen kann, ohne dass die Nadel des empfindlichsten Multiplicators dadurch in Bewegung kommt. Denn unmittelbar wird die neu erregte Kraft wieder aufgehoben durch die Gegenwirkung des Platins, weswegen ich die Vorrichtung im Glase G als hydro-elektrischen

Collector bezeichne, welcher die erregte Elektricität sofort in sich aufnimmt und festhält. Der von diesem hydro-elektrischen Collector ausgehende entgegengesetzte Strom lässt sich leicht nachweisen, wenn man das Glas *B*, worin sich die ursprüngliche Kette befindet, entfernt und den Multiplicatordraht aus *J* nach *L* bringt, so dass blos diese secundäre Kette durch den Multiplicator geschlossen ist. Sehr schnell wird auch bei dieser secundären Kette die Multiplicatornadel auf Null kommen; doch stellt die Kraft sich wieder ein, wenn die Kette einige Zeit offen bleibt; Umkehrung der Polarität aber erfolgt in der Regel, wenn eine Röhre mit Knallluft über die Drähte *p* und *p'* gebracht wird, obwohl auch dann die Nadel bald wieder auf Null kommt. Schon diese elektrische Umkehrung, über welche wir aber nachher noch mehr zu sprechen haben werden, deutet an, aus welchem Gesichtspuncte die geheimnissvolle katalytische Kraft aufzufassen sei.

VI. *Geheimnissvolle, unter Mitwirkung der geladenen Platina entstehende krampfhafte Zuckungen der Magnetnadel.*

Um diese Zuckungen zu sehen, ist es blos nöthig, dass man den Apparat, wie er hier gezeichnet ist, an einem ruhigen Orte (etwa in einem Fenstergesimse) sich selbst überlasse, nur den Zinkdraht von Zeit zu Zeit reinige und neuen Kupfervitriol statt des verbrauchten in's Glas einbringe. Nicht eher nämlich werden diese Zuckungen entstehen, als bis sich aussen an der Blase festes Kupfer reducirt hat, dem an der innern Seite der Blase eine ähnliche Concretion entspricht. Berührt man den der Kupfervegetation anhängenden Zinkdraht auch nur ganz leise, so wird sogleich ein heftiger Ausschlag der Magnetnadel entstehen, und zuweilen (besonders wenn man den Zinkdraht schwach rechts oder links gedreht hat) werden sich daran von selbst erfolgende, in einzelnen Perioden stundenlang wiederkehrende starke Zuckungen der Magnetnadel in entgegengesetzter Richtung anreihen. Diese Perioden krampfhafter Zuckungen treten aber am schönsten ohne alle angebliche Veranlassung, und zwar zuweilen mit einem Mal so heftig ein, dass die Nadel mehrmals im Kreise herumgeworfen wird. Um so überraschender ist die Erscheinung, weil von einer blitzartigen, im entgegengesetzten Sinne sehr stark wirkenden Kraft die Rede, deren Stärke leicht beurtheilt werden

mag, weil, wie ich vorhin angemerkt habe, der Flüssigkeit in der Röhre *A* Schwefelsäure zugesetzt werden kann, ohne dass die Magnetnadel afficirt wird.

Vortheilhaft aber habe ich es gefunden, die Flüssigkeit in der Röhre *A* möglichst zu vermindern. Es genügt, wenn die Blase nur feucht ist und in solcher Weise der Kupferniederschlag darauf sich bildet. Ist sie aber zu trocken geworden, so rufen einige Tropfen Flüssigkeit zuweilen sehr schnell von Zeit zu Zeit sich erneuernde Zuckungen der Magnetnadel nach entgegengesetzter Richtung bis 90, 180 und mehr Grad hervor.

Ich betrachte diese wundervolle Erscheinung analog den Lichtblitzen, welche bei einigen Krystallisationen entstehen. Das Berühren oder Ritzen der Krystalle ruft solche Lichtblitze hervor, schadet aber doch mehr als es nützt. Denn das Phänomen ist dauernder und schöner zu sehen, wenn man alle Erschütterungen möglichst vermeidet und ruhig das Hervortreten der ersten Lichtblitze abwartet, woran dann immer neue und neue sich anschliessen. Ganz analog verhält es sich bei dem eben beschriebenen elektrischen Phänomen. Zugleich sehen wir hier, wo die Krystallisation (als welche wir die einzelnen reducirten Elemente der festen Kupferconcretion auffassen mögen) eine metallische ist, von welcher Natur jene Lichtblitze seien.

Der hydro-elektrische Collector ist also blos dazu nöthig, um die gewöhnliche Kette auszugleichen, damit die neue plötzlich hervortretende krystall-elektrische Kraft ungestört in voller Wirksamkeit auftreten könne, während dabei der specielle Gebrauch des Platins keinen andern Zweck hat, als die störende Nebenwirkung chemischer Zersetzung zu vermeiden. Dass übrigens von allen bisher untersuchten Metallvegetationen die des *Kupfers* durch Anregung solcher krystall-elektrischer Zuckungen vorzugsweise sich auszeichnet, kann uns nicht befremden, wenn wir erwägen, wie auch in Seebeck's thermoelektrischer Reihe das auf verschiedene Weise dargestellte metallische Kupfer sich auszeichnet vor allen andern Metallen, nämlich an drei sehr verschiedenen Stellen auftretend. Das auf der innern Seite der Blase reducirte Kupfer ist aber durch die Legirung mit Zink höchst wahrscheinlich in krystallinischer wie in thermo-elektrischer Hinsicht verschieden von dem an der Aussenseite des Blase lediglich durch galvanische Wirkung reducirten

(also nicht mit Zink legirten) Kupfer. Und diese Differenz, welcher auch die Reduction bald in offener, bald wieder in geschlossener Kette förderlich zu werden scheint, giebt wahrscheinlich die Veranlassung zum plötzlichen Hervortreten krystall-elektrischer Ströme im Entstehungs- und Berührungsmomente solcher verschiedenartiger Kupferelemente. Diese Differenz verschwindet, wenn die Blase nicht genau schliesst oder verletzt ist, so dass Wassertropfen bei ganz gefülltem Probirröhrchen durchdringen, in welchem Falle nie die beschriebenen Zuckungen entstehen werden.

Oefters sah ich die interessantesten Zuckungsperioden der Magnetnadel eintreten, wenn ich in die Vertiefung der Kupferconcretion auf der Blase, worin ein dickerer sich durch Auflösung sehr scharf zuspitzender Zinkdraht gestanden, einen neuen ganz dünnen Zinkdraht (von der feinsten Sorte) einsetzte. Es scheint also auf Berührung gewisser Stellen der Concretion, auf schwache Verletzungen der Kupfervegetation anzukommen, welche sich wieder herstellt durch Anreihung neuer Kupferkrystalle an die schon vorhandenen. Denn nie entstehen diese Zuckungen, wenn der Zinkdraht die Kupferconcretion auf der Blase nicht unmittelbar berührt.

Und diess führt auf Gesichtspuncte, wodurch vielleicht die Physiker eingeladen werden zur Wiederholung dieser Versuche. Man weiss, dass durch Druck auf Krystalle, so wie durch Spaltung anliegender Flächen, Elektricität, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, hervorgerufen werden kann. Ja, bei einer Weise, die thermo-elektrischen Versuche mit dazu besonders geeigneten Multiplicatoren anzustellen, welche ich später beschreiben werde, steht die Dauer des durch ganz geringe Temperaturveränderung hervorgebrachten elektrischen Stromes in gar keinem Verhältnisse mehr mit der vorauszusetzenden Temperaturverschiedenheit, so dass man zuletzt mehr von einer durch die bei dem Temperaturwechsel entstandene Verschiebung der Theile hervorgerufenen Spannung derselben den fortdauernden elektrischen Strom, als von noch fortdauernder Temperaturverschiedenheit ableiten möchte. Man weiss, wie gross und merkwürdig der Einfluss dieser Spannung der Theile ist bei den Seebeck'schen entoptischen Figuren. Was mich veranlasst, an eine analoge Spannung *der Theile* **als** Ursache jener vorhin beschriebenen krampfhaften

Zuckungen zu denken, ist der Umstand, dass ich diese nicht blos momentan, sondern periodisch wiederkehrenden Zuckungen (welche also bald positive, bald negative krystall-elektrische Blitze voraussetzen) öfters durch den leisesten Druck auf den Zinkdraht, oder durch ganz schwache drehende Bewegung desselben, womit also offenbar eine Verletzung der Kupfervegetation verbunden war, hervorrufen konnte. Eben daher schien mir ein längerer aus dem Glase hervorragender Zinkdraht, der stärkeren Druck bewirkt und leichter geneigt ist, sich von der Kupferconcretion, welche sich ihm ansetzte, loszureissen, wodurch also eine gewisse Spannung der ihm anhängenden krystallinischen Theile veranlasst wird, günstiger zu wirken als ein kürzerer Zinkdraht. Uebrigens kann ja schon der Absatz neuer krystallinischer Theile auf die vorhandenen Druck und Spannung hervorbringen. Wenn man daher diese Zuckungen oft genug ohne wahrnehmbare Bewegung und Erschütterung irgend eines Theiles des ganz fest stehenden Apparats eintreten sieht, so folgt daraus doch nicht, dass nicht wenigstens ein Streben nach Abtrennung in einigen Theilen vorhanden sei, wodurch die so überraschenden entgegengesetzten elektrischen Ströme und die davon abhängenden krampfhaften Bewegungen der Magnetnadel bedingt werden.

Fasst man aus dem bezeichneten Gesichtspuncte die Erscheinung auf, so wirft sie zugleich Licht auf die im Sinne der Inductionstheorie nur noch unvollständig aufzufassenden, von Savary *) beobachteten Anomalien bei Magnetisirung dünner Stahlnadeln, deren Polarität offenbar leichter umzukehren ist als die der dickeren Nadeln. Es kam aber dabei nach Savary's Beobachtung vorzüglich auf die Länge und Dicke des leitenden Drahtes im Verhältnisse zur Stärke der elektrischen Batterie an, und Marianini **) hat neuerdings nachgewiesen, dass die anomale Erscheinung entfernt werden kann, sobald man die Heftigkeit der elektrischen Erschütterung schwächt, entweder durch schwache Ladung, oder Einschaltung eines schlechten Leiters. Der Kraft des elektrischen Funkens, welche Glühung, Schmelzung, Zerstäu-

---

*) Journ. f. Chemie u. Physik, Bd. LII. (1828.) S. 242—256.

**) *Annales de Chimie et de Physique*, *Ser. III. Tom. X.* (1844.) *p.* 491—503.

bung eines Metalldrahtes hervorbringt, geht offenbar eine andere voran, welche eine gewisse innere, nach Abtrennung strebende Spannung der Theile veranlasst. Wenn nun, wie die dargelegten Thatsachen anzudeuten scheinen, bei dieser nach Abtrennung strebenden Spannung der Theile entgegengesetzte Elektricitäten mit grosser, obwohl höchst momentan wirkender Kraft auftreten können, was eben die angeführten krampfhaften Zuckungen der Magnetnadel beweisen, so wäre eben dadurch eine Entstehungsquelle der in Savary's Versuchen die anomale Magnetisirung hervorrufenden Elektricität auf eine Weise angedeutet, welche der Prüfung zugänglich durch sorgfältigere Beachtung der speciellen Wirksamkeit einzelner Metalle. — Was die Physiker zum Studium der beschriebenen Erscheinungen noch besonders einladen kann, ist der Umstand, dass die Einrichtung des Apparats so wenig Mühe macht, während er dann mit geringer Nachhülfe halbe Jahre lang benutzt werden kann, um die von Zeit zu Zeit hervortretenden merkwürdigen krampfhaften Bewegungen der Magnetnadel zu sehen. Es genügt ein Röhrchen, mit Blase überspannt, vom Durchmesser eines gewöhnlich von den Chemikern benutzten Probirröhrchens, während der hydro-elektrische Collector, wie angegeben, nur aus ganz kleinen Platinlöffeln oder Platinstreifen bestehen kann, die man in gemeines Flusswasser bringt. Stärkere und heftigere Zuckungen habe ich jedoch bei derselben erregenden Kette gesehen, wenn ich grössere Platinstreifen und schwefelsaures Wasser anwandte. Auch ist die Anwendung mehrerer, in voltaischer Weise combinirter Ketten, wobei ich mit Blase überspannte Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser anwandte, nicht unvortheilhaft, weil dann bald in dem einen, bald in dem andern Elemente sich die an der Blase gebildete Kupfervegetation wirksam zeigt zur Hervorrufung der mit einem Mal die Magnetnadel gleichsam mit Leben erfüllenden Krampfperioden. Sind diese so stark, dass sie die am Coconfaden hängende Magnetnadel im Kreise herumwerfen, so bringt die veränderte Torsion des Fadens eine Abänderung in der normalen Stellung der Nadel hervor. Demnach kann eine solche z. B. in der Nacht eingetretene Zuckungsperiode am Morgen durch den veränderten normalen Stand der Magnetnadel des Multiplicators wahrgenommen werden.

Uebrigens muss ich zum Schlusse noch eine Bemerkung beifügen über die Art, wie ich zu diesen Beobachtungen gelangte.

Meine Absicht ging ursprünglich dahin, das Verhältniss farbiger Beleuchtung zur Platinladung kennen zu lernen, ja wo möglich durch farbige Beleuchtung eine solche Ladung hervorzurufen, was jedoch keineswegs auf eine entscheidende Weise gelang. Oefters aber sah ich auf eine höchst auffallende Art jene Krampfperioden in besonderer Schönheit (so dass nämlich die Nadel wiederholt mitten im Laufe stehen blieb und dann entweder nach derselben, oder nach entgegengesetzter Richtung mit Heftigkeit sich bewegte) dann besonders hervortreten, wenn der Apparat von Zeit zu Zeit vom Lichte bestrahlt worden war. Und da nach Bonsdorff's Versuchen negative Elektricität die Bethauung befördert *), auf ähnliche Art aber das Licht bei den Daguerreotypen wirkt, wodurch wir an ältere Versuche über Lichteinfluss bei Krystallisationen erinnert werden: so haben wir allerdings einen theoretischen Anhaltpunct, um auch an einen Lichteinfluss auf diese durch negative Elektricität veranlassten Kupfervegetationen zu denken. Zu übersehen ist dabei nicht, dass die secundäre Platinakette, und eben daher auch Alles, was ihr günstig oder ungünstig, nothwendig von gegenseitiger Einwirkung auf die primitive ist. Unter diesen Umständen kann ich nicht umhin, wenigstens auf diesen Gesichtspunct die Aufmerksamkeit derer hinzulenken, welche die Versuche wiederholen wollen. Vielleicht hat eben die Vorliebe für diesen Gesichtspunct mir in experimenteller Beziehung geschadet, indem es nicht gelingen wollte, einzelne, wie es schien, hierher gehörige, zum Theil wiederholt gesehene Erscheinungen zum Versuche **) zu erheben.

---

*) Poggendorff's Annalen, 1837. Bd. XLII. S. 327 u. f.

**) Nämlich zum Versuche, der ganz unzweideutig und dessen jedesmaliges Gelingen zu verbürgen wäre. Dennoch will ich einen so eben wiederholt in diesen Tagen, am 11.—14. März, angestellten Versuch der Art beschreiben, zuerst aber die Dimensionen meines Apparates angeben. Was 1) die *primitive* Kette anlangt im Stengelglase *B* (S. 401), so liegt am Boden dieses Glases, etwa 15 Millimeter hoch, Kupfervitriol, während die nur einige Millimeter über die Blase, womit das Probirröhrchen *A* unten verschlossen, hinaufreichende Kupfervitriollösung im Ganzen etwa 60 Mm. beträgt. Eben so tief also steht der 8 Mm. breite und 2,5 Mm. dicke Kupferstreifen *K* in der Kupfervitriollösung. Das Probirröhrchen *A* aber hat einen Durchmesser von 17 Mm. bei einer Länge von 50 Mm. Und der die Blase, womit dasselbe verschlossen, berührende Zinkdraht ist 2,5 Mm. dick und 280 Mm. lang, so dass er also (gleich dem Kupferstreifen) bedeutend über das Glas hervorragt. Schon über ein halbes Jahr wurde diese Vorrichtung benutzt, während der Kupferstreifen stets in der Kupfervitriollösung

Charakteristisch auch ist es, dass, wenn eine Krampfperiode eingetreten in den Bewegungen der Magnetnadel, und man durch Aushebung eines leitenden Drahtes die Wirkung unterbricht, dieselbe gewöhnlich sich unmittelbar fortsetzt, wenn man nach einiger Zeit, die freilich nicht zu lang sein darf, die Kette wieder schliesst. Offenbar ist also von einem einige Zeit lang *auch bei ungeschlossener Kette verharrenden Zustande* die Rede. Wenn also dabei, wie ich vorauszusetzen nicht abgeneigt bin, eine Lichteinwirkung mit im Spiele sein sollte, so ist sie von der Art, wie sie bei Leuchtsteinen schon bekannt, wo die angeregte Kraft längere oder kürzere Zeit fortdauert, während auch blos eine gewisse Stärke der Lichteinwirkung (wobei zerstreutes Licht genügt) vortheilhaft, zu starke Beleuchtung aber nachtheilig werden kann.

---

stehen blieb und nur der Zinkdraht von Zeit zu Zeit gereinigt wurde. Denn auf der Blase im Glase *A* befindet sich nur so viel Feuchtigkeit, als sich von selbst (durch die sogenannte Endosmose) bei Bildung der festen Kupfervegetation hinaufzieht. Ich komme nun 2) zur *secundären* Kette im Glase *G*. Diese besteht nicht aus kleinen Platinalöffeln, indem zum Studium des Lichteinflusses grössere Platinastreifen, wie sie bei Grove's Batterie gebraucht werden, günstiger schienen; sie sind 53 Mm. breit, 193 Mm. lang, jedoch blos in einer Länge von 110 Mm. mit schwefelsaurem Wasser in Berührung, stehend in einem viereckigen weissen Glase, das 138 Mm. lang, 40 Mm. breit und 175 Mm. hoch ist. — Um nun den Lichteinfluss auf die gegenseitige Wirksamkeit der primitiven und secundären Kette zu studiren, kam es offenbar darauf an, eine nicht blos durch krystallinische feste Kupferreduction auf die bezeichnete Weise wirksame, sondern zugleich auch möglichst constant wirksame Kette zu haben, in welcher Beziehung ich den Zinkdraht, von dessen Wirksamkeit an der Stelle, wo er stand, ich mich überzeugt hatte, wohl 8 Tage lang unangetastet an seinem Platze liess und zwar in offener Kette an den letzten Tagen. Das Fenster, an welchem der Apparat auf gut befestigtem Fensterbrete steht, liegt westlich, so dass es erst gegen 1 Uhr Nachmittags Sonne erhält; die Platinastreifen aber liegen an der gegen das Fenster gewandten Seite des viereckigen Glases an. Wenn ich nun am Vormittage die Kette schloss unter Vermeidung aller Erschütterung des Apparats, so erhielt ich nie eine sogleich eintretende Zuckungsperiode. Diese aber trat am Nachmittage, nachdem der Apparat in offener Kette eine halbe Stunde und darüber von der Sonne war bestrahlt worden, entweder nach Schliessung der Kette sogleich, oder doch nach kürzerer Zeit ein, als wenn der Einfluss des Sonnenlichtes fehlte. Die Schwierigkeit des Experimentes besteht darin, möglichst isolirt darzustellen, was dem Lichte angehört, dessen Wirksamkeit sich dadurch zu charakterisiren scheint, dass es den elektrischen Kampf, welcher zwischen der primitiven, von *krystallinischen Beziehungen abhängigen*, und der secundären Kette entsteht, *schneller* zur Entscheidung bringt, so dass man bald die Kraft der einen unter fortwährender Lufteinwirkung, bald die der andern anwachsen sieht, während dann meistens plötzlich ein Ausschlag von 170—180 Grad entweder im Sinne der primitiven oder secundären Kette erfolgt, zuweilen auch die Nadel wiederholt im Kreis umhergeworfen wird, in dem einen oder andern Sinne.

VII. *Ueber das Verhältniss des geladenen Platins zu reinem Oxygen.*

1) Man bringe über die kleinen Platinlöffelchen *p* und *p'* in unserm vorhin beschriebenen Apparate mit Wasser gefüllte chemische Probirröhrchen, denen Korkstöpsel aufgesiegelt, welche, mit Bleischroten inwendig erfüllt, dazu dienen, die Röhrchen niederzuhalten bei deren Anfüllung mit Gasarten. In das Probirröhrchen nämlich, welches den negativ geladenen Platinlöffel bedeckt, lasse man reines Oxygen, aus Chlorkali entwickelt, aufsteigen, Hydrogen aber in das andere Probirröhrchen, welches den positiv geladenen Platinlöffel bedeckt. Wenigstens die Hälfte der Platinlöffel befinde sich im Gase, während der untere Theil des Stieles in Berührung mit der Flüssigkeit dient, die Leitung durch den Multiplicator zu vermitteln, wodurch diese Ladungskette geschlossen wird. Der Strom geht ursprünglich, wie bekannt, vom negativ geladenen zum positiv geladenen Platin; im Momente aber, wo Hydrogen das positiv geladene Platin berührt, kehrt er sich um. Und im Gegensatze mit der gewöhnlichen Ladungskette, welche sogleich auf Null kommt, ist dieser neue umgekehrte Strom so überaus constant, dass, wenn es durch irgend eine Combination solcher Elemente gelänge, die Kraft zu verstärken (was mir jedoch noch nicht gelingen wollte), der längst gehegte Wunsch erfüllt wäre, eine constante hydro-elektrische, aber von jeder Metallauflösung unabhängige Batterie zu haben. Nur Erneuerung des Hydrogens und Oxygens wäre von Zeit zu Zeit nöthig*). Denn es findet bei der eben beschriebenen einfachen Kette eine Verminderung so-

*) Grove's voltaische Gasbatterie, von welcher im *Philosophical Magazine, Ser. III. Vol. XXI. p.* 417, so wie in Poggendorff's Annalen, 1843. Bd. LVIII. S. 202 u. f. die Rede ist, führt blos den Namen einer Gasbatterie, ist aber in der That als eine Ladungssäule Ritter's zu betrachten. Denn Grove entband Oxygen und Hydrogen, wie er selbst sagt, vermittelst der galvanischen Säule, und seine Einrichtung war nicht so beschaffen, dass er die Gasentbindungsröhren verwechseln konnte; vielmehr blieb Hydrogen mit dem negativ geladenen, Oxygen mit dem positiv geladenen Platin in Berührung. Matteucci aber (in den *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1843. 17. *Avr. No.* 16. *p.* 846) experimentirte mit Gasarten und Platinstreifen, denen Platinaschwamm durch Glühen angeschweisst war, wodurch sie offenbar positiv geladen wurden. Interessant schien mir bei seinen Versuchen (die keineswegs zu einer Gasbatterie führten), dass auch Kohlenoxydgas eben so wie Stickgas, entgegengesetzt dem Oxygen, auf ähnliche Weise wie Hydrogen auf positiv geladene Platinstreifen wirkten.

wohl des reinen Hydrogens an dem + *E* geladenen, als des reinen Oxygens an dem — *E* geladenen Platin statt.

2) Da von einer sehr langsamen Gasverminderung die Rede ist, so könnte man glauben, das Gas werde vielleicht vom Wasser absorbirt; es ist jedoch leicht, durch einen Gegenversuch (indem man Röhren, mit denselben Gasarten gefüllt, worin aber kein geladenes Platin sich befindet, nebenstellt) sich vom Gegentheile zu überzeugen. Auch die Ausrede, dass vielleicht an der positiv geladenen Platinfläche Oxygen festgehalten werde, welches sich dann mit dem Hydrogen verbinde, ist leicht zu beseitigen, da man den positiv geladenen Platinlöffel glühen, ja geradezu durch Glühen positiv laden kann. Und dennoch wird er zur Verminderung des Hydrogens wirken. Natürlich aber wird die Wirkung beschränkt sein durch die vorhin zur Sprache gebrachte Gegenwirkung des Hydrogens. Darum ist immer wieder neue Ladung nöthig.

3) Lässt man die einfache so schwache Kette des Apparats *B* (S. 401) fortwirken, während über dem positiven Platinlöffel *p* sich Hydrogen, über dem negativen Platinlöffel *p'* dagegen Oxygen sich befindet, so wird es möglich, selbst ohne wahrnehmbare Gasentbindung *p* und *p'* immer neu zu laden und eine gänzliche Umbildung der genannten Gasarten in Wasser zu bewirken. Hier aber hat man allerdings das Recht, zu sagen, Oxygen verbinde sich mit Hydrogen, und Hydrogen mit Oxygen *in statu nascendi.* Viel schwerer und künstlicher aber wird diese Erklärungsweise, wenn die mitwirkende elektrische Kette fehlt. Man muss dann sagen, dass positiv geladenes Platin, obwohl es in der Ladungskette die Rolle des edlen Metalles spielt, doch in Berührung mit Hydrogen aus dem Wasser Oxygen, negativ geladenes (was eigentlich als unedles Metall in der Ladungskette auftritt) in Berührung mit Oxygen aus dem Wasser Hydrogen bildet. Und diese Hypothese hat Sinn, eben wegen der vorhin angeführten Umkehrung des Stromes der Ladungssäule. Aber man darf nicht übersehen, dass die Gasverminderung auch in ungeschlossener Kette fortdauert, ja auch dann, wenn das positiv geladene Platin allein für sich in einem Glase voll destillirten Wassers unter ein mit Hydrogen gefülltes Probirröhrchen gebracht wird, und das negativ geladene allein für sich auf ähnliche Weise mit Oxygen in Berührung ist. Wochenlang dauert die Wirkung fort, selbst wenn der

stark geladene Platinlöffel oder Platinstreifen *nicht* wieder auf's Neue geladen wird; und bis zur Hälfte sah ich dabei jede einzelne Gasart sich vermindern.

4) Je stärker die Platina geladen, desto augenfälliger ist natürlich die Wirkung. Eben daher ist es gut, Bunzen's Kohlen- oder Grove's Platina-Batterie anzuwenden und die kleinen Platinlöffel oder Platinstreifen (wofür man wieder vortheilhaft spiralförmig gewundenen Platindraht, besser aber noch Platinfolie anwenden kann) in stark schwefelsaurem Wasser zu laden. Das dabei in den Gasentbindungsröhren aufgefangene reine Hydrogen und reine Oxygen kann man sogleich benutzen, indem man nach Aufhebung der Kette die Röhren verwechselt, so dass Hydrogen über positiv, Oxygen über negativ geladenes Platin zu stehen kommt. Um aber den Einwurf von dem noch im schwefelsauren Wasser zurückgebliebenen Gas zu vermeiden, brachte ich vor der Verwechselung der Röhren das Glas *G* in ein Becken und goss durch einen bis zum Boden desselben reichenden Trichter so viel reines Wasser nach, bis jenes schwefelsaure gänzlich ausgewaschen war. Natürlich aber kann man auch in ein zweites Gefäss die Platinlöffel und dann die Gasröhren mit der nöthigen Vorsicht übertragen. Nur ist jene Auswaschung des schwefelsauren Wassers eine einfachere Operation.

Experimentell also wenigstens stellt der Satz sich dar, dass, so wie durch den elektrischen Strom der voltaischen Säule Wasser in Oxygen und Hydrogen, so umgekehrt vermittelst der geladenen Platina reines Hydrogen und reines Oxygen, jedes für sich ohne Berührung mit dem andern, in Wasser umgebildet werden können. Es wird gut sein, diesen Satz für's Erste blos experimentell, unter mannigfacher Abänderung der Versuche, weiter zu verfolgen, ohne alle Beziehung zu irgend einer Theorie. — Denn solches ist unbedingt einzuräumen, dass, so gut jeder wissenschaftliche Satz in alle gebildeten Sprachen der Welt übersetzt werden kann, so gut kann auch jeder in die Sprache der in einem gewissen Kreis einmal geltend gewordenen Theorie, sei es mit mehr oder weniger Glück, übersetzt werden *).

---

*) Alle diese Thatsachen, sowohl die so eben angeführten, als die vorhin berührten, über den merkwürdigen, durch krystallinische Beziehungen veranlassten schnellen Wechsel der Elektricität, der längst bei Gewittern die Aufmerksamkeit der Physiker erregte, eben weil hier dieser beständige

VIII. *Schlussbemerkungen.*

In Briefform habe ich diese Abhandlung angefangen, und in derselben will ich sie schliessen. Sie nämlich, mein lieber Herr College, waren öfters Zeuge jener hier beschriebenen, die Magnetnadel des Multiplicators unter Mitwirkung krystall-elektrischer Beziehungen mit einem Mal ergreifenden Zuckungsperioden; auch wissen Sie, in wie mannigfacher Weise ich den zuletzt hier erwähnten, an die alte Lehre von der Einfachheit des Wassers erinnernden Versuch umgebildet habe. Durch diese alterthümliche (mit meiner ersten im Jahre 1821 publicirten Abhandlung *über Urgeschichte der Physik* im Zusammenhange stehende) Beziehung reiht der Schluss vorliegender Abhandlung sich dem Anfange derselben an. Sie wissen aber auch, wie isolirt ich bei diesen meinen historischen Studien der Physik stehe, was um so auffallender ist in einer Zeit, die beständig redet vom historischen Standpuncte, worauf man Alles beurtheilen müsse, und die daher dem Alterthümlichen sehr günstig; nur dass ich in etwas höheres Alterthum zurückgehe, als das ist, welches man brauchen zu können glaubt. Als ich im Jahre 1828 in Berlin bei der Versammlung der Naturforscher dem Geiste gemäss, in dem ursprünglich von der *Academia naturae curiosorum* zu solchen Versammlungen aufgerufen wurde, mir eine Commission von zwei oder drei Physikern und Philologen förmlich erbat, um in einem kleinen Privatauditorium, was ich schon in drei auf die *Urgeschichte der Physik*

Wechsel der positiven und negativen Elektricität sehr schwer vereinbar mit der geltend gewordenen Theorie der Gewitterbildung, — alle diese Thatsachen habe ich schon im Jahre 1842 bei der Versammlung der Naturforscher in Strassburg dargelegt in einem an das Präsidium der alten *Academia naturae curiosorum* gerichteten, in der dort ursprünglich geltenden lateinischen Sprache geschriebenen Briefe. Jene Strassburger Versammlung hatte nämlich nicht blos einen physikalischen, sondern auch einen philologischen und antiquarischen Charakter, was der Natur meiner Studien günstig schien. Ich hoffte übrigens, dass nach Strassburg unter den so zahlreich aus verschiedenen Ländern zusammenkommenden Gelehrten auch die Pariser Naturforscher sich befinden würden. Diess war jedoch nicht der Fall, so wünschenswerth es auch sein möchte, dass die jährlichen Naturforscherversammlungen sich der Mitwirkung der Academien erfreuen möchten, um den Sieg des vom Herkömmlichen abweichenden Wahren zu erleichtern. Unter welchen Modificationen solches sehr leicht geschehen könnte, und was namentlich hierüber der Entstehungsgeschichte unserer deutschen Naturforscherversammlung gemäss zu sagen, siehe in der *Denkschrift zur Säcularfeier der Universität Erlangen*, S. 40 u. 41.

sich beziehenden Abhandlungen *) eben so streng physikalisch, als streng philologisch zur Sprache gebracht hatte, noch umständlicher (auf ähnliche Weise, wie es nachher in meiner *Einleitung in die Mythologie auf dem Standpunct der Naturwissenschaft* geschehen ist) zur Prüfung darzulegen, um wenigstens ein nach einem Jahre auszusprechendes motivirtes Urtheil darüber zu veranlassen: so konnte ich bei diesem Versuche, etwas auch bei uns möglich zu machen, was in Paris bei der Academie beständig vorkommt, durchaus nicht zum Ziele gelangen. Vielmehr sprach ein höchst achtbarer Naturforscher es geradezu aus, dass man Schriften gar nicht lesen, oder zur Prüfung gelangen lassen müsse, welche darauf ausgehen, der neuern Zeit den Ruhm ihrer schönsten Entdeckungen durch die Aufsuchung derselben bei dem Alterthume zu rauben, und dass man blos zu wissen brauche, Jemand wolle unter den beiden Dioskuren **) die beiden Elektricitäten verstehen, um auf nichts weiter mehr sich einzulassen. Ich gestehe, dass mir die Aussprechung dieses Princips (von welcher Art es auch sein mag) wenigstens viel achtbarer schien, als die Befolgung desselben, ohne es auszusprechen. Denn ich kann nun (einer mehr als zwanzig Jahre umfassenden Erfahrung gemäss) die Befolgung dieses Princips als ein bei den wissenschaftlichen Berichterstattern, Recensenten, Verfassern von Lehrbüchern u. s. w. fast allgemein geltend gewordenes bezeichnen. Lieber spricht man von den interessantesten elektro-magnetischen und magneto-elektrischen Erscheinungen in der verworrensten Sprachweise, wodurch die vormals durch die schön geschriebenen Abhandlungen Volta's so lebhaft angeregte Theilnahme des grös-

*) 1) *Wie die Geschichte der Physik zu erforschen sei*, eine Vorlesung, in der öffentlichen Sitzung der Hallischen naturforschenden Gesellschaft am 3. Jul. 1820 gehalten und abgedruckt im Journal für Chemie u. Phys. 1821. Bd. XXXI. S. 223—252. 2) *Ueber die elektrische Erscheinung, welche die Alten mit dem Namen Kastor und Pollux bezeichneten*, eine am 9. März 1822 gehaltene Vorlesung, abgedruckt im Journ. f. Chem. u. Phys. 1823. Bd. XXXVII. S. 245—342. 3) *Ueber Elektromagnetismus*, in ders. Zeitschrift vom J. 1826. Bd. XLVI. S. 1—72 und Bd. XLVII. S. 289—352. Die *neue Ausgabe* dieser Abhandlung über *Elektromagnetismus* mit Nachträgen über *Magneto-Elektrismus* kündige ich vorläufig an.

**) Was darüber auf streng wissenschaftlichem Standpuncte zu sagen, s. in Gruber's Encyklopädie unter dem Artikel *Dioskuren*, und in meiner naturwissenschaftlichen *Einleitung in die Mythologie*, in dem Abschnitt *über einige Dichterstellen des Alterthums vom Zwillingsfeuer, das nun elektrisches heisst*, S. 286—326.

sern Publicums unmöglich gemacht wird, als dass man sich einer zur Verständigung unentbehrlichen *physikalischen Zeichensprache**) bedienen möchte, wodurch man jedoch unwillkührlich zum Alterthume zurückgeführt würde. Und umgekehrt scheuen sich unsere Philologen eben so sehr, in ihren alterthümlichen Betrachtungen sich auf die Naturwissenschaft der neuern Zeit einzulassen. Nur in Frankreich fand sich ein Philolog, und zwar einer von grosser Auszeichnung, welcher meine im Jahre 1836 erschienene Einleitung in die Mythologie auf dem Standpunct der Naturwissenschaft ein Jahr wenigstens früher, als solches in deutschen Zeitschriften (die meistens gar keine Notiz davon nahmen) geschehen war, im *Journal des Savants***), und zwar auf eine sehr freundliche Weise, zur Sprache brachte. Und wenn der Verfasser des hier angeführten, auf die älteste Geschichte der Chemie sich beziehenden französischen Werkes, wie er die Absicht hat, mein auf die älteste Geschichte der Physik sich beziehendes Buch in's Französische übersetzt: so wird am Ende die Wahrheit, allen Gegenwirkungen zum Trotze ***), doch durchdringen. In der Zwi-

*) Fechner allein war es, welcher im J. 1830 in sein *Lehrbuch des Elektromagnetismus* die ersten Mittheilungen über diese physikalische Zeichensprache aus meiner Abhandlung vom J. 1826 unter dem Titel einer *Symbolik des Elektromagnetismus* aufgenommen, weil, wie er sich ausdrückt, „diese alterthümlichen Hieroglyphen ein sinnreiches Mittel darbieten, die Auffassung und Darstellung verschiedener elektro-magnetischer Erscheinungen, namentlich der elektro-magnetischen Drehungen zu erleichtern.“ Aber diese naturwissenschaftliche Bildersprache wurde bedeutend erweitert im Jahre 1836 durch die Herausgabe meiner *Mythologie auf dem Standpuncte der Naturwissenschaft*, deren streng physikalischen Inhalt die Physiker darum ignoriren zu dürfen glaubten, weil er mit einem eben so streng philologischen und antiquarischen Hand in Hand ging, während das streng Physikalische den Philologen fremdartig vorkam.

**) *Journal des Savants, Nov.* 1837. Dass von dem einzigen jetzt lebenden Philologen hier die Rede, der wenigstens mit alterthümlicher Physik ganz vertraut (obwohl nicht mit neuerer), darüber s. Denkschr. zur Säcularfeier der Univ. Erl. S. 38.

***) Wenn man das Bestreben, durch Stillschweigen zu tödten, was man nicht mit gutem Grunde bestreiten kann, stets, wo es auch vorkommen mag, als einen Verrath an der Wissenschaft bezeichnen muss, so gilt diess im vorliegenden Falle ganz besonders auch mit Beziehung auf die jener *Urgeschichte der Physik* sich anschliessenden, sogleich in meiner ersten Abhandlung darüber vom Jahre 1821 hervorgehobenen praktischen Zwecke, von denen auch in meiner Denkschrift zur Säcularfeier der Universität Erlangen, S. 15 u. 47, die Rede ist, womit die Note S. 41 zu vergleichen. Das kindische Argument aber, als ob im Alterthume nichts könnte bekannt gewesen sein, was nicht klar in der Schriftsprache wäre mitgetheilt worden, *ist in* dieser Denkschrift beseitigt durch die strengste Nachweisung der von

schenzeit, bevor das alte Wort in Erfüllung gegangen: „*ii qui jam ludunt nostri judices erunt*,“ sei es mir erlaubt, den Gegnern des nicht Herkömmlichen und modisch Gewordenen zu Gefallen oder Missfallen noch einige Bemerkungen anzureihen.

1) Was ich in der Abhandlung vom Jahre 1826 umständlich dargelegt und in dem eben angeführten Buche vermittelst der erwähnten physikalischen Zeichensprache auf einem einzigen Blatte S. 281 mit der grössten Schärfe und Klarheit nachweisen konnte, dass die von Erman im Jahre 1809 und dann von 1825 an von Herschel, Pfaff, Nobili in langen Abhandlungen besprochenen merkwürdigen Bewegungen der über Quecksilber elektrisirten Flüssigkeiten, so wie die im Quecksilber selbst entstehenden Bewegungen keineswegs, wie man meinte, und was noch jetzt allgemein in den Compendien gilt, mechanischer, sondern vielmehr elektro-magnetischer Natur seien, diess konnte ich Ihnen in diesen Tagen auf eine zum Zwecke vorliegender Abhandlung passende Weise recht augenfällig nachweisen. Wir hatten den vortrefflichen magneto-elektrischen Apparat von Stöhrer vor uns, den Sie aus Leipzig für unsere Sammlung mitgebracht. Dieser zeigte, selbst bei geschlossenen Magneten, sofern nur die zur Wasserzersetzung gehörige längere Drahtleitung angewandt wurde und der negative Platindraht mit reinem Quecksilber (worüber gemeine kohlensäuerliche Kalilösung gegossen war) in Berührung sich befand, die lebhaftesten Drehungen der Flüssigkeit in vollkommenem Einklange mit der elektro-magnetischen Bildersprache, welche zu deren Auffassung allerdings unentbehrlich ist. Nur ein wenig Kohlenstaub hatte ich nach meiner Weise auf die Flüssigkeit gestreut, um die Drehungen wahrnehmbar zu machen. Besonders schön aber stellte die augenblickliche Umkehrung der Drehungen sich dar, wenn der elektrische Strom, nachdem er eine Zeit lang fortgewirkt, unterbrochen, die Kette aber geschlossen erhalten,

---

den Philologen sowohl als von den Physikern bisher gänzlich übersehenen *grossen Beschränkung der Schriftsprache durch die Mysterien des Alterthums.* Eine von den Zeitschriften, welcher speciell die Beachtung jener Denkschrift zukam, sagt: „Die Sache ist neu und erfordert umständliche Besprechung.“ Aber diese umständliche Besprechung ist bisher in keiner Zeitschrift erfolgt, eben weil man nichts Gründliches einzuwenden weiss und doch nicht gern eingestehen will, dass man einen für das Studium der Schriften des Alterthums so höchst wichtigen Gesichtspunct ganz unbeachtet gelassen habe.

oder sofort wieder durch die Leitungsdrähte geschlossen wurde. Hier war es also allein die entstandene elektrische *Ladung*, welche wirkte, unterstützt durch das kaliumhaltig gewordene Quecksilber. Plötzlich kam dieses, bei Schliessung der Ladungskette, in zuckende Bewegung, während eine der ursprünglichen entgegengesetzte Bewegung der Flüssigkeit sich einstellte, und am zuvor positiven Drahte sich Hydrogen entband. Wenn Stöhrer's magneto-elektrische Maschine auch nur eine halbe Minute lang bei *geschlossenen* Magneten gedreht wurde, so dauerten die den primitiven entgegengesetzten Wirbelbewegungen der *Ladungskette* eine Minute lang fort, und sie dauerten 2—3 Minuten, wenn die Maschine bei *ungeschlossenen* Magneten auch nur zehn Secunden lang war gedreht worden. Es ist unmöglich, diese den elektro-magnetischen Gesetzen so vollkommen gemäss erfolgenden Erscheinungen zu sehen und noch an mechanischen Stoss dabei zu denken. Was die Physiker irre leitete, war die Anwendung bald zu schwacher, bald zu starker Ketten, wobei die Bewegungen entweder zu unvollkommen, oder zu heftig sich einstellten. Der magneto-elektrische Apparat von Stöhrer aber bietet den Vortheil dar, dass man die Stärke des elektrischen Stromes ganz in seiner Gewalt hat und ihn leicht auf mannigfache Weise abändern kann. Die Physiker, denen die Anstellung dieser Versuche nun sehr erleichtert ist, werden dadurch hoffentlich bald von der mechanischen Ansicht jener Drehungen abkommen. Jedoch die elektro-magnetische, welche sich hier von selbst aufdringt, ist (da bei vollkommener Ausbildung des Phänomens *vier* Wirbeldrehungen in der Flüssigkeit sich mit *vier* drehenden Quecksilbermagneten combiniren) mit Klarheit blos durch Hülfe einer physikalischen Zeichensprache aufzufassen. Und für diese ist auch die Bezeichnung des in besprochener Umkehrung des Phänomens sich darstellenden *Kampfes des elektrischen Stromes mit dem Leiter* *) (worin eben das Ladungsphänomen besteht, und welcher in anderer Weise auch bei der vorhin No. VI. besprochenen, von Savary beobachteten anomalen Magnetisirung in Betracht

*) Wie wichtig dieser Gesichtspunct sei für die gesammte Elektricitätslehre selbst zur Beseitigung des alten wunderlichen Streites, ob vom Contact, oder chemischen Process, die Wirkung der voltaischen Säule ausgehe, darüber sprach ich umständlich bei gegebener Veranlassung in der naturwissenschaftlichen *Einleitung in die Mythologie* mit Beziehung auf *symbolische* Hieroglyphen, S. 277—279.

kommt) durchaus wesentlich und unentbehrlich. Sobald wir aber uns dieser von selbst sich darbietenden physikalischen Zeichensprache bedienen, so kommen wir unwillkührlich zur symbolischen Hieroglyphe der alten (einstimmig durch alle Zeitalter als naturwissenschaftlich bezeichneten) samothracischen Mysterien. Und ist es nicht endlich Zeit, dass einmal auch diese *symbolische* Hieroglyphe zur Sprache komme? Mit welcher Theilnahme, mit welcher rühmlichen Aufopferung hat man die Forschungen in der *phonetischen* Hieroglyphe aufgenommen, begünstigt, freigebig unterstützt! Und doch ist klar, dass die phonetische Hieroglyphe ihrer Natur nach ungeeignet sei zur Darlegung irgend eines wissenschaftlichen Satzes, dergleichen man auch darin noch nicht aufgefunden hat. Die symbolische Hieroglyphe dagegen kann ihrer Natur nach, wenn sie irgend einen Sinn haben soll, lediglich eine der geometrischen analoge, streng wissenschaftliche Zeichensprache sein. Dennoch will man, der herkömmlichen Idee getreu, als ob die symbolische Hieroglyphe nur unbestimmte Andeutungen enthalten müsse, sie nicht einmal *wissenschaftlich zur Sprache kommen lassen.* Meine auf die Hieroglyphensprache der samothracischen Mysterien (deren naturwissenschaftliche Bedeutung, wie gesagt, das ganze Alterthum einstimmig bezeugt) sich beziehenden Sammlungen*) vermehren sich, in diesem eben so reichen als schönen Gebiete der Forschung, stets auf eine sich gegenseitig Gewährleistung gebende Weise; aber da ich nun nicht mehr lange zu leben habe, so wird (dahin ist es bei uns durch beharrliches zwanzigjähriges Ablehnen jeder Art der Prüfung der Sache gebracht worden) nach meinem Tode kaum irgend Jemand vorhanden sein, der gründliche antiquarische und philologische Studien jener alten Mysterien mit eben so gründlichen physikalischen so weit wenigstens vereint hätte, um darauf sich beziehende Sammlungen benutzen zu können. Denn unsere Studirenden haben keine Zeit, sich mit scheinbar hetero-

*) Ich habe in der genannten Denkschrift S. 38 den Wunsch, dass irgend ein Alterthumsforscher, welcher an einem Orte lebt, wo sich geeignete grössere Antikensammlungen befinden, zum Zwecke der Zusammenstellung und Herausgabe des gesammten samothracischen Bilderkreises sich mit mir verbinden möge, durch sehr einleuchtende Gründe motivirt, welche noch stärker werden, wenn man erwägt, von welch einer auf die gesammte Literatur des Alterthums einflussreichen und selbst für unsere Zeit speciell beachtungswerthen Sache hier die Rede ist, worüber Einiges gesagt S. 32—36 jener Denkschrift.

genen und daher den einzelnen Staatsprüfungen fremden Studien ernstlich zu beschäftigen.

2) Sie wissen, mein lieber Herr College, dass ich, was hier über die Kenntniss der Vorzeit von der Platina mitgetheilt wurde, aus ältern Papieren hervorsuchte, unter welchen es versteckt geblieben wäre, wenn nicht Höfer's interessante *Geschichte der Chemie* mich ermuntert hätte, die Sache zur Sprache zu bringen. Denn nachdem einmal von Höfer mit gutem Grund es ausgesprochen war, dass Platina den Alten bekannt gewesen, so konnten die Beweise dafür vermehrt werden, ohne auf's Neue den Unwillen derer zu reizen, denen die naturwissenschaftlichen Entdeckungen der neuern Zeit nicht auszureichen scheinen zur Ausschliessung kleinlicher Eifersucht mit Beziehung auf das Alterthum. Gegenwärtig aber zum Schluss dieser Abhandlung habe ich keine andere Absicht, als jene kleinliche Eifersucht zu verhöhnen, indem ich nun mit wenigen Zeilen noch wahrscheinlich zu machen suche, dass wohl auch *Palladium* im höchsten Alterthume möchte bekannt gewesen sein. Wenn wir nämlich erwägen, dass die edlen Metalle, namentlich Gold und Platina, vorzugsweise in zerklüftetem Erdreiche vorkommen, wo die Natur im Grossen die Auswaschung vorgenommen hat: so werden wir wohl der Ansicht Werner's beistimmen müssen, dass diese Metalle im reichen Maasse ursprünglich umherlagen auf der Erde und blos nach und nach verbraucht wurden. Neben Gold und Platina aber nennt Homer ein Metall *κύανος*, was *himmelblau* bezeichnet. Daraus machten die Philologen blau angelaufenen Stahl, weil, wie sie ausdrücklich als *einzigen* Grund anführen, kein anderes Metall sonst mit blauer Farbe vorkomme. Jedoch der Stahl gehörte nicht zu den so grossen Seltenheiten im homerischen Zeitalter. Es ist von blau angelaufenen Aexten die Rede (Il. XXIII. 850) und von Härtung im Wasser nach dem Glühen (Od. IX. 392). Aber an dem kostbaren, mit dem kyprischen Mythenkreis in Verbindung gebrachten Harnisch des Agamemnon (Il. XI. 24), wovon vorhin bei Kassiteros die Rede war, sind zehn Streifen von Kyanos, zwölf von Gold, zwanzig von Kassiteros. Man möchte, auch mit Beachtung der Zahlenverhältnisse, glauben, Kyanos sei als das kostbarste Metall vorangestellt. Eben so ist im Palaste des Alkinoos (Od. VII. 87), der ganz von Gold und Silber glänzt und den also der bald rostig werdende Stahl mehr würde verunziert haben, an einem Gesimse

Kyanos angebracht. Sonst kommt es nirgends vor. Und man sieht schon daraus, dass eine hohe Kostbarkeit bezeichnet werden solle. — Nun aber machte Bréant*), welcher Gelegenheit hatte, mit 900 Grm. Palladium zu arbeiten, folgende Bemerkung: „Wenn man Palladium in der Muffel eines Ofens bis zur dunkeln Röthe erhitzt, so nimmt es eine violette Farbe an, welche in's Blaue übergeht, wenn derselbe Grad von Hitze länger anhält. Erhöht man aber die Temperatur, so nimmt es allen seinen metallischen Glanz wieder an und behält ihn auch, wenn man es plötzlich durch Eintauchen in Wasser abkühlt. Die schöne Farbe, welche das Palladium bei einem bestimmten Grade von Hitze annimmt, würde dieses Metall, wenn es häufiger wäre, zur technischen Anwendung empfehlen." — Nach Bréant's Berechnung ist es gegenwärtig mehr als fünfmal so theuer als Gold. Doch ist es in der neueren Zeit bedeutend wohlfeiler geworden. Und in der That können wir, der vorhin angeführten sehr wahrscheinlichen geognostischen Theorie Werner's gemäss, füglich annehmen, dass dieses Metall sonst häufiger zu finden gewesen sei. Selbst unabhängig von Platina, womit Palladium gewöhnlich verbunden vorkommt, wurde es in unserm Harzgebirge, wenn gleich in sehr kleinen Antheilen gefunden. Auf alle Fälle, wenn wir zugeben müssen, dass Platina dem höhern Alterthume bekannt war, so ist kein vernünftiger Grund mehr vorhanden, welcher uns hindern könnte, in dem Zusammenhange, in welchem Homer sein *Kyanos* nennt, an das in der Natur gewöhnlich vereint mit Platina vorkommende Palladium zu denken. Man vergesse nämlich nicht, dass reines gediegenes Palladium in Körnern neben den Platinkörnern natürlich vorkommt. Wollaston**) suchte solche Palladiumkörner aus Brasilianischen Platinkörnern aus, indem das Ansehen der ersteren wie faserig war und die Fasern von dem einen Ende aus zu divergiren schienen. Ein noch einfacheres Unterscheidungsmittel möchte die Erhitzung sein nach Bréant's Methode, wobei die Palladiumkörner durch die blaue Farbe sich kenntlich machen würden. Und diese Unterscheidungsmethode scheint eben durch

---

*) *Bibliothèque univers. Tom. XXIII. Juill.* 1823. *p.* 255 und daraus übersetzt im Journ. für Chemie u. Physik, Bd. XXXIX. (1823.) S. 356.

**) *On Platina and native Palladium*, aus den *Philos. Transact. for* 1809 übers. im Journ. f. Chemie u. Physik, Bd. I. (1811.) S. 369.

den alterthümlichen Namen *Kyanos* angedeutet, in welcher Beziehung also, dem nächsten Zwecke der vorliegenden Zeitschrift gemäss, selbst aus dem alten Homer etwas zu lernen für *praktische Chemie.*

XLIII.

Fortsetzung der Untersuchung des Platinrückstandes, nebst vorläufiger Ankündigung eines neuen Metalles.

Vom
Prof. ***C. Claus*** *).

(*Bulletin scient. de St. Pétersbourg.*)

Die Mittheilung des Herrn Frémy (*Comptes rendus XVIII, p.* 144—147 **)) über die Darstellung des Osmiums und Iridiums aus dem Platinrückstande veranlasst mich, meine fortgesetzten, noch nicht vollendeten Arbeiten über diesen Gegenstand vorläufig bekannt zu machen.

Ich bin zu ähnlichen Resultaten als Herr Frémy gelangt, jedoch auf einem anderen Wege, der mich zur Auffindung eines neuen Metalles, das ich *Ruthenium* zu nennen gedenke, führte.

Ich gehe nun zur Erörterung meiner Untersuchungen über. Es wurden 15 Pfund Rückstand auf einmal in Arbeit genommen, und dieser nicht, wie bei meinen frühern Untersuchungen, mit Chlor aufgeschlossen, weil diese Methode, ungeachtet ihrer grossen Vorzüge, beim Arbeiten im Grossen umständlich und schwierig ist, sondern ich schmolz ihn mit Salpeter, und zwar je 1 Pfund Rückstand mit 2 Pfund dieses Salzes in einem geräumigen hessischen Tiegel, bei starker Glühhitze 2 Stunden hindurch. Die geschmolzene Masse wurde in eine eiserne Schale ausgegossen und bei der weiteren Bearbeitung derselben ein von dem gewöhnlichen Verfahren abweichender, mehr complicirter Weg eingeschlagen, weil das von mir schon früher bemerkte neue Metall aufzusuchen war. Die Masse wurde nämlich mit Wasser ausgelaugt, und

*) Dies. Journ. Bd. XXXII. S. 479. — Die vorläufige Ankündigung des Rutheniums ist im Journ. Bd. XXXIV. S. 173 gegeben.

**) *Dies.* Journ. Bd. XXXIII. S. 407.

die ganze Arbeit zerfiel nun in zwei Hauptoperationen, in die Bearbeitung der wässrigen Lösung *A* und des in Wasser unlöslichen Theiles *B*.

A. *Bearbeitung der Lösung.*

Diese ist nach dem Abstehen und Klären braunroth, riecht etwas nach Osmiumsäure und enthält (der Menge nach in folgender Reihe) chromsaures, osmiumsaures, kieselsaures Kali, iridiumsaures, rutheniumsaures und titansaures Kali, ferner salpetrigsaures Kali und freies Kali. (Das rutheniumsaure Kali hielt ich bei dieser ersten Arbeit für iridiumsaures Kali.) Setzt man etwas Salpeter- oder Schwefelsäure hinzu, so wird viel Osmiumsäure frei und es fällt ein grünlich-schwarzer voluminöser Niederschlag heraus, der Osmiumoxyd-, Iridiumoxyd- und Rutheniumoxyd-Kali, Chromsäure Kieselsäure und Titansäure enthält. Da ich bedeutende Quantitäten, wohl ein paar 100 Litres hatte, so dampfte ich sie, ohne zuvor Säure hinzugesetzt zu haben, in einem grossen eisernen Kessel bis zu einem geringen Volumen ein. Hierbei setzte sich ein bedeutender schwarzgrüner Niederschlag ab, welcher dem durch Säuren erhaltenen ähnlich war. Die Operation zerfällt nun abermals in zwei Theile, in Bearbeitung des Niederschlages *a*) und der Flüssigkeit *b*).

a) Der Niederschlag bestand aus einem feinen, voluminösen schwarzgrünen Pulver und kleinen granatrothen Octaëdern. Diese liessen sich durch Sieden mit Wasser herausziehen und krystallisirten beim Erkalten der Lösung. Beim langsamen Erkalten bekam ich ziemlich grosse schwarze glänzende Krystalle; schneller erkaltet, schossen kleine granatrothe Octaëder an, und beim Umrühren der in kaltes Wasser gestellten Lösung mit einem Glasstabe sonderte sich ein rosenrothes krystallinisches Pulver ab. Die verschiedenartig gefärbten Krystalle hatten ein gleiches Verhalten; fein zerrieben, gaben sie ein weisses, in's Röthliche schielendes Pulver, hatten einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und lösten sich sehr langsam und schwer in kaltem Wasser mit der Farbe des mangansauren Kali's. In siedendem Wasser sind sie leicht löslich, allein es zerlegt sich ein Theil in Osmiumsäure und schwarzes Osmiumoxyd. Eine vollständige Zersetzung erfolgt augenblicklich, wenn man zu der Lösung etwas SO_3 oder NO_5 setzt, wobei eine grosse Menge Osmiumsäure frei wird und sich ein sammetschwarzer, voluminöser Niederschlag absondert. Dieses

Oxyd schwindet sehr beim Trocknen und stellt so eine zusammengebackene trockene Substanz von dunkelumbrabrauner Farbe dar, welche einen schwachen metallischen Schimmer hat. Es ist ein Hydrat und zerfällt beim Erhitzen in einer Glasröhre in wässerige Osmiumsäure und metallisch glänzendes Osmium. Es löst sich leicht in Salzsäure mit dunkelbraun-grüner Farbe; Salmiak bringt in dieser Lösung einen geringen Niederschlag eines braunen krystallinischen Salzes (wahrscheinlich Osmiumsesquichlorür-Chlorammonium), der grösste Theil bleibt gelöst mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung des Oxyds in Salzsäure giebt beim Abdampfen grünes lösliches Osmiumchlorür. Das Oxyd behält hartnäckig einen Antheil der Säure, mit welcher gefällt worden, zurück. Leitet man über das mit Salpetersäure gefällte Oxyd beim Glühen Wasserstoff, so bleibt eine messinggelbe metallisch glänzende Substanz zurück, wahrscheinlich Osmiumstickstoff. Die Versuche, dieses Oxyd zu analysiren, misslangen alle, weil dasselbe beim Erhitzen mit Hydrogen schwach verpufft und umhergeschleudert wird.

Das Verhalten des granatrothen Osmiumsalzes brachte mich auf die Vermuthung, dass es eine Verbindung einer noch unbekannten Oxydationsstufe des Osmiums mit Kali sei, und zwar KO + Os O_3; allein die sehr genau übereinstimmenden Resultate von mehreren Analysen kamen der Zusammensetzung des osmiumsauren Kali's sehr nahe, so dass ich verleitet wurde, es für dieses, bisher noch nicht dargestellte Salz zu halten. Ich erhielt nämlich bei der Reduction des Salzes mittelst Wasserstoffgas und beim Auffangen des gebildeten Wassers immer 4 Atome Wasser auf 1 Atom Metall und 1 Atom Kalihydrat; es musste also die Formel folgende sein: KO, Os O_4 + Aq *). In dieser Meinung wurde ich

*) Die Analyse des osmigsauren Kali's ist etwas schwierig und giebt stets einen bedeutenden Verlust an Osmium, weil bei dem Trocknen ein Theil des Osmiums als Osmiumsäure entweicht und bei der Reduction mit Hydrogen ein geringer Theil unreducirt bleibt, selbst bei der Rothglühhitze. Das Salz wurde nach dem Trocknen bei 100° C. in einem Schiffchen von reinem Silber abgewogen, in eine Glasröhre gethan, deren Gewicht genau bestimmt war, diese wie bei einer organischen Analyse mit einem Chlorcalciumrecipienten versehen und in mit Magnesia ausgefütterten Blechschienen im Liebig'schen Ofen geglüht, während Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Nach dem Versuche wurde die Chlorcalciumröhre und die andere, das reducirte Salz enthaltende Röhre gewogen und so die Menge des gebildeten Wassers und des Verlustes der Substanz bestimmt. Die schwarze Masse in dem Silberschiffchen wurde mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung enthielt

noch mehr bestärkt, als ich mir das Salz direct aus Osmiumsäure und überschüssiger Kalilösung beim Abdampfen in einer Retorte

---

noch etwas unzersetztes osmigsaures Kali, die Menge war aber höchst unbedeutend. Sie wurde bei einem Zusatze von Schwefelsäure bis zur Trockne abgeraucht, geglüht und das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt. Das Metall wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Auf gleiche Weise analysirte ich das Barytsalz. Die Analyse gab folgende Resultate:

Osmigsaures Kali.

		In 100 Theilen.
I. 1,315 Grm. gaben:		
	0,678 Osmium	51,57 Os
	0,236 Oxygen	17,90 O
	0,623 schwefelsaures Kali	25,46 $\dot{K}$.
II. 1,272 Grm. gaben:		
	0,657 Os	51,80 Os
	0,220 O	17,29 O
	0,617 $\dot{K}\dddot{S}$	26,18 $\dot{K}$.
III. 1,299 Grm. gaben:		
	0,672 Os	51,68
	0,231 O	17,90
	0,630 $\dot{K}\dddot{S}$	26,18.
IV. 1,320 Grm. gaben:		
	0,680 Os	51,65
	0,228 O	17,00
	0,625 $\dot{K}\dddot{S}$	25,45.
V. 1,982 Grm. gaben:		
	1,024 Os	51,65
	0,339 O	17,15
	0,940 $\dot{K}\dddot{S}$	25,63.

Die Formel K O, $Os\,O_4$ + 1 Aq fordert nach der Berechnung:

53,02 Os
17,11 O
25,13 K O
0,71 Aq.

Die Formel K O, $Os\,O_3$ + 2 Aq erfordert 52,54 Osmium.

Osmigsaurer Baryt.

		In 100 Theilen.
I. 1,065 Grm. gaben:		
	0,409 Os	46,95 Os
	0,165 O	15,52 O
	0,603 Ba $\dddot{S}$	37,15 Ba.
II. 0,830 Grm. gaben:		
	0,386 Os	46,54 Os
	0,128 O	15,40 O
	0,472 Ba $\dddot{S}$	37,25 Ba.

Die Formel Ba O, $Os\,O_3$ + H_2 O erfordert:

47,61 Os
15,30 O
36,61 Ba O
0,48 H.

darstellte. Es war hier keine Reduction vorauszusetzen. Nachdem mir aber Frémy's Arbeit zu Gesichte gekommen war und ich seine Versuche wiederholte, wurde ich von meinem Irrthume überzeugt und das Salz muss die Formel KO, Os O_3 + 2 Aq haben. Ich bemerkte nun, dass sich die Osmiumsäure mit Kali beim Erhitzen ohne Concurrenz eines Desoxydationsmittels zu Os O_3 reducirt. Uebersättigt man nämlich flüssige Osmiumsäure mit Kali und thut Säure hinzu, so erfolgt keine Ausscheidung von Osmiumoxyd. Erhitzt man aber die Flüssigkeit einige Zeit, so färbt sie sich braunroth, und nun erfolgt bei Säurezusatz ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Diese Desoxydation der Osmiumsäure bei Gegenwart von Kali ist sehr merkwürdig, da dem gerade entgegen alle Oxyde des Osmiums, auch selbst Metall, an der Luft sich höher oxydiren und Osmiumsäure ausdünsten. Osmigsauren Baryt erhält man, wenn man eine heisse Barytlösung zu flüssiger Osmiumsäure giesst und in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen lässt. Anfangs bildet sich ein grüner flockiger, formloser Niederschlag, welcher nach und nach in sternförmige Krystalldrusen, die aus schwarzen diamantglänzenden Prismen bestehen, sich umwandelt. Das Salz ist unlöslich in Wasser. Es gab bei der Analyse 1 Atom Baryt, 1 Atom Metall und 4 Atome Wasser. Die Formel ist also Ba O. Os O_3 + H O. — Die Lösung des osmigsauren Kali's giebt mit Metallsalzlösungen schwarze oder braune Niederschläge.

Das von dem osmigsauren Kali befreite schwarze Präcipitat *a*) wurde in einer Retorte mit Königswasser übergossen und der Destillation unterworfen, wobei viel Osmiumsäure überging. Der bis zur Trockne abdestillirte Retorteninhalt wurde mit Wasser und Salzsäure ausgezogen; er hinterliess unreine, titansäurehaltige Kieselsäure. Zur Lösung wurde viel Salpetersäure gethan und nochmals destillirt, dieses Mal aber nur Spuren von Osmiumsäure gewonnen. Der Retorteninhalt wurde mit vielem Chlorkalium vermischt, wobei ein Salz niederfiel, das ich damals für Kalium-Iridium-Chlorid hielt, welches aber bedeutende Antheile von Rutheniumsalz enthalten haben musste, wie mich spätere Untersuchungen über das Ruthenium belehrt haben. Leider habe ich das Salz einem bedeutenden Vorrathe von Iridiumsalz beigegeben. Die von dem Iridium-Doppelchloride abfiltrirte Flüssigkeit hatte

eine tiefgrüne Farbe und gab mit Ammoniak viel unreines kieselhaltiges Chromoxydhydrat.

b) Diese sehr concentrirte gelbbraune Flüssigkeit wurde in einer Retorte so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sie schwach sauer reagirte. Es entwickelte sich hierbei unter starker Effervescenz Kohlensäure, salpetrige Säure und Osmiumsäure wurde frei. Bei der Destillation ging sehr reine Osmiumsäure über, welche sich in sehr schönen weissen Krystallen in der Vorlage sammelte. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis keine Osmiumsäure mehr überging. In der Retorte blieb eine gelbe Flüssigkeit, welche chromsaures Kali enthielt, und ein schwarzes Präcipitat, dem Präcipitate *a*) in der Zusammensetzung gleich, mit Ausnahme des Gehaltes an osmigsaurem Kali. Es wurde wie der Niederschlag *a*) behandelt.

Die bei dieser und späteren Bearbeitungen des Platinrückstandes gewonnene Osmiumsäure wurde aus ihren Lösungen mit H S als Schwefelosmium gefällt und dieses als Hauptmaterial zur Darstellung der meisten Osmiumverbindungen benutzt. Schwefelosmium mit gleichen Gewichtstheilen Chlorkalium gemischt und in einer grossen Porcellanröhre mit feuchtem Chlorgase behandelt, giebt Kalium-Osmiumchlorid, welches mit metallischem Osmium gemengt in der Röhre bleibt, während Chlorschwefel und etwas Osmiumsäure in das vorgeschlagene Wasser übergehen. Dieses färbt sich nach einiger Zeit dunkelblau und enthält die blaue Verbindung von Osmium und schwefliger Säure. Kali fällt aus dieser Lösung ein blaues Oxyd. — Laugt man den Inhalt der Röhre mit siedendem Wasser aus, so bleibt eine grosse Menge metallisches Osmium zurück und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten und nachmaligen Abdampfen das Osmiumsalz in schönen braunrothen Octaëdern. Aus der Mutterlauge fällt man mit kohlensaurem Natron beim Erwärmen schwarzes Osmiumoxyd. So habe ich durch eine einfache Operation 3 Osmiumverbindungen und metallisches Osmium gewonnen; nämlich eine Unze Osmium, 2 Unzen Kalium-Osmiumchlorid, 2 Drachmen Osmiumoxyd $Os\,O_2$ und ½ Drachme blaues Osmiumoxyd. Auch kann man sich aus dem Schwefelosmium die Säure darstellen, wenn man dasselbe in einer Röhre, beim Glühen, mit Sauerstoff behandelt und die Producte in eine kleine stark abgekühlte Vorlage auffängt. Die Osmiumsäure geht in flüssiger Form über und erstarrt in dem Recipienten, zu-

gleich sammelt sich darin eine dunkelblaue Flüssigkeit, die schon erwähnte Verbindung der Osmiumsäure mit $S\ O_2$; diese höchst flüchtige, für die Gesundheit sehr gefährliche Verbindung lässt sich leicht von der reinen Osmiumsäure abgiessen. Diese Darstellungsweise ist jedoch zur Gewinnung der Osmiumsäure nicht vortheilhaft, weil viel Säure in die blaue Verbindung eingeht.

B. *Bearbeitung des in Wasser unlöslichen Theiles der mit Salpeter geschmolzenen Masse.*

Je 2 Pfund desselben wurden mit 1 Pfund Königswasser und der gehörigen Menge destillirten Wassers in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis der Inhalt fast trocken war. Das Destillat enthielt viel Osmiumsäure. Die Masse in der Retorte wurde mit siedendem Wasser aufgeweicht und in grosse Zuckergläser zum Abklären gegossen, und später von dem Bodensatze *c*) decantirt, dieser noch mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Ich vermischte nun die Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaction mit Potaschenlösung und erhielt einen starken Niederschlag von gelbbraunem Eisenoxydhydrat, den ich mehrere Tage in der Flüssigkeit liess, wobei er sich schwarzbraun färbte. Diese Färbung glaubte ich einem Antheile mit niedergefallenen Iridiumoxyds zuschreiben zu können, vermuthete aber auch darin etwas Rhodiumoxyd. Ich sammelte daher das unreine Eisenoxyd, löste es in Salzsäure und erhielt eine tief purpurrothe, fast schwarze, undurchsichtige Lösung. Diese Erscheinung war mir sehr auffallend, da keins der mir bekannten Oxyde sich mit einer solchen Farbe in Säure löst. Aus dieser Lösung erhielt ich durch's Fällen mit Zink ein Metall, das sich weder wie Rhodium, noch wie Iridium verhielt. Es gab nämlich, mit Kochsalz gemischt und mit Chlor in der Glühhitze behandelt, eine schwarze Masse, welche sich in Wasser mit pomeranzengelber Farbe löste; diese Lösung, deren Farbe sehr leicht von den Lösungen des Rhodiums und Iridiums, so wie eines Gemenges beider Metalllösungen, unterschieden werden konnte, gab mit Ammoniak einen sammetschwarzen Niederschlag und färbte sich, mit H S behandelt, unter Abscheidung eines schwarzen Schwefelmetalles intensiv *lasurblau*. Weder Iridium noch Rhodium zeigt ein ähnliches Verhalten. Chlorkalium und Ammonium geben mit der Lösung dieses Metalles schwerlöslich krystallinische Salze, die nur schwer von den Doppelchloriden des

Iridiums zu unterscheiden sind, wenn man sie nicht unter einem guten Mikroskop betrachtet. Diese grosse Aehnlichkeit verleitete mich anfangs, das Metall für unreines Iridium zu halten, dessen ungewöhnliche Reactionen von einem mir unbekannten Körper abhängig sein mochten. Ich suchte nun diesen Körper von dem Iridium zu trennen, allein meine Mühe war vergeblich. Ich fing nun an, diesen Körper in allen möglichen Beziehungen mit dem Iridium zu vergleichen, und fand dabei so grosse Verschiedenheiten, dass mir über seine Eigenthümlichkeit kein Zweifel übrig blieb. Bei dieser Gelegenheit wurde ich mit seinen Eigenschaften so vertraut, dass es mir leicht wurde, eine sichere Methode aufzufinden, ihn aus dem Platinrückstande darzustellen und von den andern Metallen zu trennen. Ich hatte bis jetzt nur sehr wenig davon erhalten, weil es aus der Lösung des unreinen Eisenoxyds weder durch Zink noch Schwefelhydrogen vollkommen gefällt wird. Später fand ich noch eine namhafte Menge desselben in dem unlöslichen Rückstande *c*). Ich werde später wieder auf dieses Metall zurückkommen.

Die Lösung, aus der das Eisenoxyd mit Kalilösung gefällt worden war, hatte in den hölzernen Gefässen, in welchen sie längere Zeit gestanden hatte, fast gänzlich ihre braune Farbe eingebüsst, sie war fast farblos, nur in's Gelbliche spielend. Vermischte man sie mit einer sehr gesättigten Potaschenlösung, so entstand ein weisser Niederschlag, der sich bräunte, grau oder rosenroth wurde, beim Trocknen aber wieder seine weisse Farbe annahm. Dieser Körper hatte alle Eigenschaften des von Osann (Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. S. 329) beschriebenen Rutheniumoxyds und ich habe mich von der Identität beider Körper überzeugt. Salzsäure zog ein Metalloxyd mit grünlicher Farbe aus, das, mit Salpetersäure gekocht, eine pomeranzengelbe Auflösung gab, die sich mit Schwefelhydrogen blau färbte. Es enthielt also das neue Metall. Das Ungelöste bestand grösstentheils aus titanhaltiger Kieselsäure, Thonerde und wahrscheinlich auch Zirkonerde. Auch Osann hatte sein rohes Rutheniumoxyd, um es zu reinigen, mehrere Male mit Salzsäure behandelt, allein diese Lösung nicht untersucht; so ist ihm die Entdeckung entgangen. Weil dieses Metall in dem Osann'schen Rutheniumoxyde in geringer Menge vorkommt, wünsche ich es Ruthenium zu nennen; sollte aber im Verfolge meiner

Untersuchung sich ergeben, dass mein Ruthenium das Pluran Osann's ist, so könnte der von mir gewählte Name doch bleiben, weil Osann anfangs die Absicht hatte, das Pluran Ruthenium zu nennen. Es ist leicht möglich, dass das Pluran Osann's ein höheres Oxyd oder Chlorid meines Rutheniums ist; leider wissen wir aber von dem Pluran fast nichts. Es ist flüchtig und giebt in der weissen Verbindung mit H S ein graues Schwefelmetall. Die oben angeführte Lösung, von der ich an 150 Litres hatte, wurde nur zum Theil zur Gewinnung des Rutheniums benutzt, weil man auf diese Weise, bei einer sehr unangenehmen Arbeit, sehr wenig gewinnt und die Darstellung der übrigen Metalle sehr erschwert wird. Der grösste Theil wurde in einem eisernen Kessel bis zu einem geringen Volumen eingeraucht; hierbei schied sich viel blaues Iridiumoxyd ab, das von der Flüssigkeit, welche salpetersaures Kali und Chlorkalium enthielt, durch's Abseihen getrennt wurde. Das blaue Oxyd löste ich in Königswasser, rauchte bis zu einem geringen Volumen ein und vermischte die Lösung mit Chlorkalium, wobei Kalium-Iridiumchlorid gewonnen wurde, das durch öfteres Umkrystallisiren in grossen, schönen Octaëdern gewonnen wurde. Es war vollkommen rein. Die Mutterlauge des Iridiumsalzes wurde bis zur Trockne abgeraucht und mit Hydrogen reducirt. Das gewonnene Metallpulver enthielt Iridium-Ruthenium und sehr wenig Rhodium. Aus demselben stellte ich mir, auf die später zu beschreibende Weise, durch's Schmelzen mit Salpeter Ruthenium dar.

Auf diese Weise waren die durch die erste Schmelzung mit Salpeter aufgeschlossenen Substanzen getrennt und dargestellt worden.

C. *Bearbeitung des nach der ersten Schmelzung und Ausziehung mit Wasser und Säuren zurückgebliebenen Restes.*

Er betrug $11\frac{1}{2}$ Pfund und stellte ein feines, schwarzes Pulver dar, in welchem keine metallisch glänzenden Flitter von Osmium-Iridium zu bemerken waren. Er war fast frei von Osmium, enthielt aber noch viel Iridium, Chromeisenstein, Silicate, Ruthenium und Rhodium. Dieses letztere Metall suchte ich besonders in diesem Reste auf, da es bisher in kaum bemerkbarer Spur vorgekommen war, während ich beim Aufschliessen mit Chlor bedeutende Antheile desselben gewonnen hatte. Ich fing meine

Proben im Kleinen an, indem ich eine Portion dieses Restes mit Chlor aufschloss, die Lösung mit einer siedenden, concentrirten Boraxlösung vermischte und den sich hierbei abscheidenden braunen Niederschlag, der grösstentheils aus borsaurem Eisenoxyde bestand, in Salzsäure löste und aus dieser das Metall mit Zink fällte. Ein Theil des erhaltenen Metalles wurde mit Chlor und Kochsalz aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst, fast bis zur Trockne abgeraucht und dann mit Alkohol übergossen. Dieser löste Natrium-Rutheniumchlorid und liess Natrium-Rhodium zurück. Der andere Theil des Metalles wurde mit Salpeter geschmolzen und hierauf mit Wasser ausgelaugt, es blieb Rhodium zurück, rutheniumsaures Kali wurde gelöst. Eine andere Portion des Restes wurde ein paar Mal mit Salpeter geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt. Der ungelöste Theil wurde mit Chlor aufgeschlossen, die Lösung mit Borax gefällt. Hierbei entstand kein brauner, sondern ein gelber Niederschlag, welcher aus borsaurem Eisenoxyde und Rhodiumoxyde bestand. Die Auflösung des Niederschlages in Salzsäure war nicht wie früher, wo sie Ruthenium enthielt, schwarz purpurfarben, sondern hellgelb und gab, mit Zink gefällt, chemisch-reines Rhodium, das keine Spur Iridium und Ruthenium enthielt. Diese und frühere Versuche beweisen, 1) dass das Ruthenium von schmelzendem Salpeter in rutheniumsaures Kali verwandelt wird, das sich in Wasser vollkommen löst; 2) dass die purpurrothe Farbe des unreinen Eisenoxyds von der Gegenwart des Rutheniumoxyds abhängig ist; 3) dass das Rhodium und Ruthenium vom Borax sehr leicht gefällt werden, das Iridium aber nur unter gewissen Bedingungen; 4) dass das mit Salpeter geglühte Rhodium nur sehr wenig in Säuren löslich ist; 5) dass das Natrium-Rutheniumchlorid in Alkohol löslich ist.

Es war mir nun leicht, das in dem Reste *c*) vorhandene Ruthenium auf eine einfache Weise zu gewinnen. Es wurde der ganze Rest abermals mit Salpeter geglüht, jedoch nur gleiche Theile beider Körper genommen, und zwei Stunden lang in einem hessischen Tiegel der Weissglühhitze ausgesetzt. Die breiartige Masse wurde noch heiss mit einem eisernen Spatel herausgenommen. Nach dem Erkalten übergoss man sie mit destillirtem Wasser (anderes Wasser taugt nicht dazu) und lässt die Flüssigkeit durch's Abstehen sich klären; man decantirt vorsichtig ab, giesst

frisches Wasser zu und laugt auf diese Weise so lange aus, bis nichts mehr gelöst wird. Die schön pomeranzengelbe Lösung enthält chromsaures, rutheniumsaures und kieselsaures Kali, keine Spur Iridium. Thut man nur sehr wenig Salpetersäure hinzu, so entsteht ein voluminöser, sammetschwarzer Niederschlag, der unreines, kieselsäurehaltiges Rutheniumoxyd-Kali ist. Dieses übergiesst man mit Salzsäure, worin es sich anfangs mit grüner, hierauf beim Erhitzen mit schöner pomeranzenrother Farbe löst. Die Lösung raucht man fast bis zur Trockne ein, wobei man aber Sorge tragen muss, dass immer freie Säure vorhanden ist. Beim Verdünnen mit vielem Wasser fällt die Kieselsäure gallertartig heraus. Man filtrirt die Lösung, engt sie bis zu einem geringen Volumen ein und vermischt sie mit einer gesättigten Lösung des Chlorkaliums. Hierbei fällt Kalium-Rutheniumchlorid heraus. Die Lauge giebt beim Abdampfen noch viel Salz. Dieses reinigt man durch Umkrystallisiren. Dieses Salz ist das Material, aus dem man sich das Metall und seine noch wenig untersuchten Verbindungen darstellen kann.

Weiter bin ich mit der Untersuchung des Platinrückstandes nicht gekommen; mit dem Auffinden des Rutheniums blieb die ganze Arbeit liegen und ich beschäftige mich gegenwärtig nur mit analytischen Untersuchungen seiner Verbindungsverhältnisse, wobei seine Eigenthümlichkeit noch evidenter wird.

Ich kann gegenwärtig nur wenig von diesem Körper mittheilen, da mir der Gegenstand noch zu neu ist.

Das Metall ist pulverförmig schwarzgrau, wenig glänzend, wenn es aus dem Chloridsalze reducirt wird, metallisch glänzend, weissgrau, wenn man es aus dem Oxyde Ru_2O_3 durch Reduction gewinnt, wahrscheinlich sehr schwer schmelzbar. Es ist bedeutend leichter als Iridium. 0,838 Grm. desselben nehmen bei 2stündigem Glühen 0,155 Grm. Sauerstoff auf, indem es in ein blauschwarzes Oxyd verwandelt wird, das in der Weissglühhitze *nicht reducirt* wird. Wasserstoffgas reducirt es beim Glühen. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird es nicht gelöst. Schmilzt man es jedoch mit Salpeter, so erhält man eine schwarzgrüne Masse, welche sich in Wasser mit pomeranzengelber Farbe zu rutheniumsaurem Kali löst, das einen schwachen, aber ganz eigenthümlichen Geruch hat. Säuren fällen ein schwarzes Ruthenium-

oxyd heraus. Aetzkali löst das Metall beim Glühen eben so leicht auf als Salpeter.

Schon diese Eigenschaften sind hinreichend, das Ruthenium von dem Iridium und Rhodium zu unterscheiden, allein es hat deren noch mehrere. Besonders ausgezeichnet sind die Reactionen der Lösung seines Chlorids gegen gewisse Substanzen. Schwefelhydrogen z. B. fällt das Metall nur zum Theil als schwarzes Sulfuret, während das Chlorid in ein schönes *lasurblaues* Chlorür übergeführt wird, welches von Schwefelhydrogen sehr schwer zersetzt wird.

Thut man in die Lösung des pomeranzengelben Chlorids eine Zinkstange, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit ebenfalls lasurblau, sie entfärbt sich aber später und es wird metallisches Ruthenium gefällt, jedoch nicht ganz vollständig.

Alkalien und Borax fällen das Chlorid mit schwarzer Farbe, indem alkalihaltiges Oxyd herausfällt.

Kaliumeisencyanür verändert die Lösung anfangs nicht, später tritt Entfärbung ein und zuletzt nimmt dieselbe eine chromgrüne Farbe an.

Quecksilbercyanür bewirkt einen schwarzblauen Niederschlag und blaue Färbung der Lösung.

Eins der vorzüglichsten Reagentien für dieses Metall und das Iridium zugleich ist das salpetersaure Silberoxyd. Es fällt nämlich die Lösung des Rutheniumchlorids mit schwarzer Farbe. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Chlorsilber und Rutheniumoxyd; er löst sich nach 24 Stunden zum Theil auf, indem das Rutheniumoxyd (wahrscheinlich unter Sauerstoffverlust) sich in der freien Salpetersäure mit kirschrother Farbe löst, während das Chlorsilber mit weisser Farbe zurückbleibt. Thut man zu dieser Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschusse, so löst sich das Chlorsilber und schwarzes Rutheniumoxyd fällt heraus. Eben so verhält sich das Iridiumchlorid, nur unter anderen Erscheinungen. Es erfolgt beim Zusatze des salpetersauren Silberoxyds ein indigoblauer Niederschlag, ein Gemenge von Iridiumoxyd und Chlorsilber; dieser fängt jedoch schon nach einigen Augenblicken an sich zu entfärben und nach zwei Stunden ist die Entfärbung vollständig, auf dem schwach gelblich gefärbten Chlorsilber ist die Flüssigkeit farblos. Thut man hierauf Ammoniak hinzu, so löst sich das Chlorsilber und das Iridium bleibt als eine gelblich-

weisse Verbindung ungelöst zurück*). Dieses Reagens ist für das Iridium so fein, dass die geringste Spur desselben in Gemengen von Lösungen anderer Metalle entdeckt werden kann.

Das Metall bildet unter gewissen Bedingungen Chloride von den verschiedenen Farben des Regenbogens, grüne, blaue, violette, purpurrothe, kirschrothe und pomeranzengelbe. Das letztere ist wahrscheinlich das höchste Chlorid und hat die Zusammensetzung $Ru_2 Cl_3$; es ist das beständigste und lässt sich leicht auf die früher angegebene Weise darstellen, besonders als Doppelsalz des Kaliums und Ammoniums. Ersteres $= 2 KCl + Ru_2 Cl_3$, bildet sehr kleine glänzende Krystalle, welche $\frac{1}{100}$ Linie im Durchmesser haben und deren Form bei einer 400maligen Vergrösserung deutlich wahrgenommen werden kann. Es sind pomeranzengelbe, durchsichtige Cuben, in denen die Octaëderform vorgezeichnet ist, mit ganz merkwürdigen Zeichnungen in den Richtungen der Axen; oft kommen darin aber auch Krystalle anderer Form und Farbe vor, welche anderen Chlorstufen anzugehören scheinen. Ohne Vergrösserung erscheint das Salz als ein braunes, in's Violette spielendes, krystallinisches Pulver. Das neutrale Salz zersetzt sich in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Erwärmen, die Lösung wird dunkler, zuletzt ganz schwarz und undurchsichtig, und es setzt sich daraus ein schwarzer, voluminöser Niederschlag ab, wahrscheinlich eine basische Verbindung, während die Flüssigkeit noch trübe und dunkelgefärbt erscheint. Bei Gegenwart freier Säure erfolgt diese Zersetzung nicht. In diesem zersetzten Zustande hat das Salz eine ungemein stark tingirende Kraft, welche abhängig ist von der grossen Zertheilung des schwarzen Niederschlages, welcher sich zum Theil schwebend in der Flüssigkeit erhält und diese tingirt. Löst man nämlich ein Milligramm Salz in 4 Grm. Wasser und erhitzt die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, so wird sie ganz schwarz wie Tinte und kann noch mit 30 Grm. Wasser vermischt

*) Dieses Verhalten scheint mir für die Geschichte des Iridiums von nicht geringer Wichtigkeit; es deutet auf die Wahrscheinlichkeit, dass das blaue Iridiumoxyd, so wie ich schon früher in meiner letzten Abhandlung angedeutet habe, $Ir\,O_2$ ist, eine der beständigsten und bestimmtesten Oxydationsstufen des Iridiums; ferner, dass dieses Oxyd eine Säure ist, welche sich nicht mit den Sauerstoffsäuren ohne Verlust von Oxygen verbinden kann. Der Verfolg einer genauen Untersuchung dieser Reaction wird, wie ich hoffe, bedeutende Aufschlüsse über die Oxydationsstufen des Iridiums geben.

werden, ohne bedeutend an Intensität abzunehmen. Das Salz enthält nur 28,9$\frac{p}{0}$ Metall, also tingirt ein Theil desselben mehr als 100,000 Theile Wasser, fast mit der Farbe einer blassen Tinte, die jedoch etwas in's Braune schielt. Fällt man eine Lösung des $2\,K\,Cl + Ru_2\,Cl_3$ mit Ammoniak, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher Chlor und Ammoniak enthält und, in Salzsäure gelöst, hierauf bis zur Trockne abgeraucht, eine schmuziggrüne Salzmasse zurücklässt. Löst man diese in Wasser, so erhält man eine undurchsichtige, schwarzkirschrothe Flüssigkeit, welche bei einem geringen Zusatze von Salpetersäure und beim Abrauchen verschiedene Farben annimmt, und zwar Violett, Blau, Purpurroth, Kirschroth, Braun und Pomeranzengelb. — Das Salz ist ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser, unlöslich im Weingeiste. Es hat einen rein zusammenziehenden, nicht metallisch bittern Geschmack, während das Iridiumchlorid ekelhaft bitter schmeckt. Das Salz zu Pulver gerieben, nimmt eine gelbbraune Farbe an.

Das $Ru_2\,Cl_3$ erhält man, wenn man das reducirte Metallpulver mit Königswasser erhitzt. Ein kleiner Theil davon löst sich mit pomeranzengelber Farbe. Raucht man die Lösung bis zur Trockne ab, so bleibt eine gelbbraune, unkrystallisirte Masse zurück, welche Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Sie löst sich leicht in Wasser unter Zurücklassung einer gelbbraunen, basischen Verbindung.

Aus dem Kalium-Rutheniumchloride kann das Metall nicht durch's Glühen mit Natron reducirt werden, da hierbei sich das Ruthenium oxydirt und mit dem Alkali rutheniumsaures Kali bildet, das sich in Wasser mit pomeranzengelber Farbe löst.

Leitet man über schwachglühendes Ruthenium trockenes Chlorgas, so verflüchtigt sich ein Chlorid, das als gelber Rauch zur Röhre herausströmt. Der grösste Theil des Metalles bleibt jedoch unangegriffen zurück.

Es folgen nun einige vorläufige analytische Untersuchungen, welche hinreichend beweisen, dass dieses Metall kein Iridium ist.

Die Analyse der Hauptverbindung des Salzes $2\,K\,Cl + Ru_2\,Cl_3$ wurde nach zwei sich gegenseitig controlirenden Methoden bewerkstelligt. Es wurde in einer Röhrenkugel abgewogen und mit Wasserstoff reducirt, der Gewichtsverlust bestimmt und als Chlor in Rechnung genommen. Das Gemenge von Chlorkalium

und Metall wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung in einem Platinschälchen abgeraucht und das trockene Salz schwach geglüht und gewogen. Das auf einem sehr kleinen Filter gesammelte Metall wurde in einen Platintiegel gethan, das Filter zu Asche verbrannt, dem Metalle hinzugefügt und in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht.

Die andere Methode, welche die directe Bestimmung des Chlors zum Hauptzwecke hatte, bestand darin, dass man das in einem Platintiegel abgewogene Salz, mit der gehörigen Menge Aetzbaryt gemischt, mit Wasser anfeuchtete, eintrocknen liess und hierauf in einem Strome Wasserstoff reducirte. Die reducirte Masse aufgeweicht, wurde auf ein Filter gegeben, anfangs mit siedendem Wasser gut ausgelaugt, später mit salpetersäurehaltigem Wasser. Aus der Flüssigkeit wurde das Chlor auf die gewöhnliche Weise als Chlorsilber gefällt und dieses nach dem Schmelzen gewogen; ferner das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt, indem man erst das Silber durch Salzsäure, dann den Baryt als schwefelsaures Salz entfernte und die Flüssigkeit bis zur Trockne abrauchte, das Salz glühte. Das Metall wurde wie früher bestimmt.

Die Darstellung eines zur Analyse tauglichen Salzes von bestimmter Zusammensetzung unterliegt vielen Schwierigkeiten, welche in der leichten Zersetzbarkeit des Rutheniumchlorids ihren Grund haben. Raucht man nämlich die Auflösung des Rutheniumoxyd-Kali in Königswasser, mit Chlorkalium vermischt, ab, so krystallisirt ein Salz heraus, das nach dem Auswaschen und Trocknen zwar ein gleichförmiges, krystallinisches Pulver darstellt, an welchem man mit der Loupe keinen fremdartigen Körper entdeckt; betrachtet man es aber unter einer 400fachen Vergrösserung, so nimmt man Krystalle von drei verschiedenen Formen wahr. Der grösste Theil besteht aus orangefarbenen, durchsichtigen Cuben, weniger häufig sind gelbe, durchsichtige Octaëder mit ganz eigenthümlichen Zeichnungen im Innern der Krystalle, ferner eine geringe Menge dunkelblauer Prismen und undurchsichtiger amorpher Körnchen. Die drei Krystallformen gehören wahrscheinlich drei verschiedenen Chlorstufen des Rutheniums an; der amorphe Körper ist ein basisches Chlorid des Rutheniums, welches sich beim Auswaschen des neutralen Salzes mit Wasser bildet. Um das cubische Salz in möglichster Reinheit zu gewin-

sen, übergiesst man das gemengte Salz in einem Becherglase mit Wasser, welches mit Salzsäure sauer gemacht worden. Hierbei löst sich das octaëdrische und prismatische Salz, und das basische Pulver schlämmt sich in der Flüssigkeit auf, während das cubische Salz als eine feste Schicht sich am Boden des Glases ablagert, von dem die Lösung mit dem aufgeschlämmten Pulver leicht abgegossen werden kann. Man spült die Krystalle ein paar Mal mit etwas saurem Wasser ab und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Ein so gereinigtes Salz zeigt unter dem Mikroskop nur cubische Krystalle ohne fremde Beimengung. Um es zur Analyse gehörig zu trocknen, wurde es bei 200° C. mit Chlorgas behandelt.

I. 1,096 Grm. dieses Salzes gaben:

	In 100 Theilen:		
0,316 Metall	28,96 Ru		
0,445 Chlorkalium	40,80 K Cl	21,45 K 19,35 Cl	
0,339 Verlust, als Chlor berechnet	30,24 Cl.		49,59% Cl.

II. 0,990 Grm. dieses Salzes gaben:

	In 100 Theilen:		
0,282 Metall	28,48 Cl		
0,409 Chlorkalium	41,39 —	21,71 K 19,60 Cl	
0,310 Verlust, als Chlor berechnet	30,22 —		49,78% Cl.

III. 1,003 Grm. dieses Salzes gaben:

	In 100 Theilen:		
0,290 Metall	28,91 Cl		
0,412 Chlorkalium	41,08 —	21,59 K 19,49 Cl	
0,301 Verlust, als Chlor berechnet	30,04 —		49,5% Cl.

Directe Bestimmung des Chlors.

I. 0,704 Grm. gaben 1,364 Chlorsilber, also 48,30% Chlor.
II. 0,654 — — 1,268 — — 48,95% —

Es war also noch etwas Wasser in dem Salze, doch weniger als 1%. Vergleicht man die Resultate dieser Analysen mit denen, welche die Untersuchung des Kalium-Rhodiumchlorids gegeben haben (s. Berzelius in Poggendorff's Annalen, B. XIII.,

1828. S. 442), so ergiebt sich eine merkwürdige Uebereinstimmung; diese wird aber noch grösser, wenn man die Zusammensetzung der Oxyde des Rutheniums mit denen des Rhodiums vergleicht. 0,838 Grm. des pulverförmigen reducirten Rutheniums oxydirten sich anfangs beim Erhitzen sehr leicht und nahmen in kurzer Zeit 15 $\frac{0}{0}$ Oxygen auf, dann erfolgte die Oxydation langsamer. Nachdem beim Glühen auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge das Oxyd nicht mehr am Gewichte zunahm, wurde es in einem Windofen einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, wobei noch einige Milligramme Oxygen absorbirt wurden. Die ganze Menge des verschluckten Oxygens betrug 0,155 Grm., also auf 100 Theile Metall 18, 4 Oxygen.

0,752 Grm. eines schwarzen Ruthenium-Oxydhydrats, das durch kohlensaures Kali aus der Lösung des Rutheniumchlorids gefällt und darauf acht Tage hindurch ausgewaschen worden war, gaben bei der Analyse:

0,166 Grm. Wasser,
0,102 Oxygen,
0,424 Metall,
0,060 Kalihydrat.

Das wasserleere, kalifreie Oxyd enthält also auf 75,9 Theile Metall 18 Theile Sauerstoff, nahe so, wie **Berzelius** die Zusammensetzung des Rhodiumoxyds $\dddot{\bar{R}}$ gefunden hat.

Es ist also das analysirte trockene Salz $= 2\,K\,Cl + Ru_2\,Cl_3$, das durch's Glühen erhaltene Oxyd $= 3\,\dot{R}u + \dddot{\bar{R}}u$, das gefällte Oxyd in reinem Zustande $\dddot{\bar{R}}u$.

Hieraus ergiebt sich, dass das Ruthenium ein merkwürdiges Paarling des Rhodiums ist, das in seinen Verbindungsverhältnissen dem Rhodium ganz gleich ist. Man kann also mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass es mit dem Rhodium isomorph ist und ein ihm gleiches Atomgewicht, nämlich 651,387 hat.

Die grosse Uebereinstimmung der analytischen Resultate konnte vermuthen lassen, dass das von mir aufgestellte neue Metall Rhodium sei; allein die anderweitige grosse Verschiedenheit des Verhaltens beider Metalle, welche ich hier besonders hervorheben will, ist dieser Meinung entgegen.

1) Das Ruthenium, mit Salpeter geschmolzen, löst sich mit *orange*gelber Farbe vollständig in Wasser auf; eben so beim

Schmelzen mit Kali; das Rhodium giebt bei ähnlicher Behandlungsweise ein braungrünes Oxyd, das weder in Wasser noch Säuren löslich ist.

2) Das Ruthenium wird beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali nicht gelöst.

3) Das Rutheniumchlorid hat eine pomeranzengelbe Farbe und giebt, mit Alkalien behandelt, ein schwarzes Oxydhydrat. Das reine Rhodiumchlorid hat eine rosenrothe Farbe und giebt mit Alkalien ein hellgelbes Oxyd.

4) Schwefelhydrogen, durch eine Lösung des Rutheniumchlorids geleitet, verwandelt dieses unter Abscheidung von Schwefelruthenium in ein dunkelblaues Chlorür*); Rhodiumchlorid hingegen wird theils zersetzt, theils bleibt es mit rosenrother Farbe unzersetzt in der Lösung.

5) Die Lösung des neutralen Rutheniumchlorids zersetzt sich ungemein leicht, besonders beim Erwärmen, indem sie in Folge der Bildung einer basischen Verbindung schwarz und undurchsichtig wird. Das Rutheniumchlorid ist sehr beständig.

Schliesslich gebe ich noch ein Verfahren an, wie man sich durch einen einfachen Versuch von der Eigenthümlichkeit des Rutheniums überzeugen kann. Man braucht hierzu nur ein paar Milligramme des Metalles oder irgend einer seiner Verbindungen. Man schmilzt es nämlich mit einem grossen Ueberschuss von Sal-

*) Dieses blaue Chlorür habe ich bisher nur in flüssiger Form erhalten können und zwar auf folgende Weise: Kalium-Rutheniumchlorid wird in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, beim Erwärmen gelöst und hierauf so lange mit H S behandelt, bis die Flüssigkeit indigoblau geworden ist. Hierauf filtrirt man sie von dem schwarzen Schwefelruthenium ab und leitet, zur Entfernung des darin enthaltenen freien Gases, einen raschen Strom Luft hindurch, bis jeder Geruch nach Schwefelhydrogen entfernt ist. Diese prächtig lasurblaue, in dicken Schichten fast undurchsichtige Flüssigkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; sie giebt mit Ammoniak einen violettblauen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit grau wird; die Flüssigkeit hat dann eine schmuzig gelbe Farbe. Raucht man die blaue Chlorürlösung ab, so nimmt sie bei starker Concentration eine schöne chromgrüne Farbe an, so dass die Flüssigkeit von Chromchlorür nicht zu unterscheiden ist. Ammoniak giebt mit dieser einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit zum Theil mit kirschrother Farbe wieder auflöst, zum Theil in ein schwarzes, unlösliches Oxyd übergeführt wird. Sowohl das blaue als das grüne Chlorür verwandeln sich in das orangegelbe Chlorid, wenn sie mit Salpetersäure erhitzt werden. Ist das blaue Chlorür etwas verdünnt und mit viel Salzsäure vermischt, so wird es beim Erhitzen farblos. Auch schweflige Säure bewirkt vollständige Entfärbung.

peter in einem Platinlöffelchen bei starker Hitze so lange, bis die glühende Masse nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig fliesst; dann lässt man erkalten und löst in wenigem destillirtem Wasser. Ein paar Tropfen Salpetersäure bringen in dieser pomeranzengelben Lösung einen voluminösen schwarzen Niederschlag als Rutheniumoxyd-Kali hervor. Thut man zur Flüssigkeit mit dem Niederschlage Salzsäure und erhitzt sie in einem Porçellanschälchen, so löst sich das Oxyd auf und nimmt bei der Concentration eine schöne orangegelbe Farbe an. Leitet man nun H S durch die Lösung, bis sie fast schwarz geworden ist, und filtrirt, so läuft eine Flüssigkeit von prachtvoll lasurblauer Farbe durch.

XLIV.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Puzzolane und der vulcanischen Bomben.

Von

Dr. *L. Elsner.*

Ich habe im vorigen Jahre in diesem Journale, Band XXXIII. Heft 1. S. 21, die Analyse des rheinischen Cements mitgetheilt und a. a. O. angezeigt, dass ich später eine nach demselben Grundsatze ausgeführte Analyse der Puzzolane unternehmen lassen würde; diese Untersuchung ist mit Puzzolanen vom Vesuv, welche ich der freundlichen Mittheilung des Herrn Kranz verdankte, im Laboratorium des königl. Gewerb-Instituts unter meiner Leitung von den Zöglingen Reinhardt und Stengel angestellt worden; aus den Resultaten dieser Analysen, welche ich sogleich ausführlicher angeben werde, hat sich ergeben, wie schon im voraus anzunehmen war, dass auch die Puzzolane aus theils in Salzsäure aufschliessbaren, theils in dieser Säure nicht aufschliessbaren Silicaten bestehen, dass daher die Berthier'sche Analyse derselben in dieser Hinsicht zu berichtigen ist. — Dass die Resultate der verschiedenen Analysen mit einander in quantitativer Beziehung nicht übereinstimmen können, ist wohl an sich klar, da diese Mineralien nur Gemenge sind; — dass diese letzteren jedoch aus Silicaten von verschiedenem Ver-

halten gegen Säuren bestehen, haben die Resultate einer Reihe von Untersuchungen zur Evidenz ergeben; um so auffallender ist es, dass in einer neueren Analyse des rheinischen Trass von H. Bley (Archiv d. Pharmacie, XL. S. 257—263) auf das Verhalten dieses Cements gegen Salzsäure keine Rücksicht genommen worden ist. Der Gang der Analyse war der bekannte, und ich habe hier nur zu bemerken, dass die Alkalienbestimmung mittelst flusssaurer Dämpfe geschah, nach der Brunner'schen Methode; die schwefelsauren Salze wurden durch Chlorbaryum in salzsaure umgewandelt, aus der filtrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak, mit Zusatz von Ammoniak, Eisenoxyd und die Erden niedergeschlagen, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockniss abgedampft und bis zur Entfernung des Salmiaks geglüht, der Rückstand gewogen und aus ihm durch Chlorplatin das Kali und aus dem Verlust das Natron berechnet.

Die mitgetheilten Zahlen sind Mittelzahlen aus 2—3 besonders angestellten Analysen; der eine Theil der Puzzolane enthielt Natron als Bestandtheil, der andere nur in Wasser lösliches Chlornatrium; jedoch enthielt auch die als Bestandtheil Natron enthaltende Puzzolane noch ausserdem Chlornatrium. Ueberhaupt ist es interessant, dass die beiden Sorten der Puzzolane, bei der Digestion des höchst fein geriebenen Fossils mit destillirtem Wasser, einen Gehalt an Chlornatrium zu erkennen gaben.

Puzzolane vom Vesuv, analysirt durch Stengel.

Es fanden sich in 100 Theilen gut getrockneter Puzzolane:

In Wasser löslich:

2,560 Chlornatrium.

In Salzsäure durch öfters wiederholte Digestion und Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurer Natronlösung fanden sich aufschliessbar:

27,416.

Diese bestanden aus:

10,248 Kieselerde,
4,760 Eisenoxyd,
9,008 Thonerde,
1,900 Kalkerde,
1,500 Kali.

Der in Salzsäure nicht aufschliessbare Antheil betrug:
70,272.

Er bestand aus:

48,896 Kieselerde,
12,272 Thonerde,
2,872 Kali,
6,232 Natron.

Dieser durch Salzsäure nicht aufschliessbare Antheil hatte demnach eine dem Periclin (Albit) ähnliche Zusammensetzung; bekanntlich hat auch Abich gefunden (Poggendorff's Ann. L. 341), dass der in Säuren nicht aufschliessbare Bestandtheil des Trachyts vom Drachenfels die Zusammensetzung des Albits besitzt.

Die einzelnen Bestandtheile dieser Puzzolane waren demnach:

Kieselerde	59,144
Thonerde	21,280
Eisenoxyd	4,760
Kalkerde	1,900
Kali	4,372
Natron	6,232
Kochsalz	2,560
	100,248.

Puzzolane vom Vesuv, analysirt durch Reinhardt.

Bestand in 100 Theilen:

In Wasser lösliches Kochsalz: 3,250.

In Salzsäure aufschliessbarer Antheil 20,465.

Dieser bestand aus:

10,250 Kieselerde,
2,565 Thonerde,
4,565 Eisenoxyd,
1,585 Kalkerde,
1,500 Kali.

Der in Salzsäure nicht aufschliessbare Antheil betrug
76,012.

Dieser bestand aus:

49,564 Kieselerde,
13,790 Thonerde,
12,658 Kali.

Dieser in Salzsäure unaufschliessbare Antheil zeigt demnach ganz die Zusammensetzung des Feldspaths. Die Puzzolane unterscheidet sich vom Trass dadurch, dass bei ersterer der in Salzsäure nicht aufschliessbare Antheil weit grösser ist; dagegen stimmen beide darin überein, dass der in Salzsäure nicht aufschliessbare Antheil reichhaltiger an Kieselerde ist als der durch Salzsäure aufschliessbare.

Die Resultate der mitgetheilten Analysen zeigen zur Genüge die grosse chemische Aehnlichkeit der Trasse und Puzzolane mit den vulcanischen Aschen und Laven, welche Dufresnoy gleichfalls aus durch Salzsäure aufschliessbaren und in dieser Säure nicht aufschliessbaren Silicaten zusammengesetzt fand. Siehe *Annales des mines*, *Vol. XIII. p.* 565.

Die Analyse einer sogenannten vulcanischen Bombe, durch Reinhardt ausgeführt, aus dem Vesuv ausgeworfen, welche ich aus der Sammlung des Herrn Apotheker Nitschke erhielt, der sie von Herrn Kranz erhalten hatte, ergab das interessante Resultat, dass sie fast gänzlich durch Salzsäure aufgeschlossen wurde und gleichfalls, wie die Puzzolane, Kochsalz enthielt. Dieselbe hatte eine basaltschwarze Farbe mit schwarzen Glimmerblättchen, zeigte deutlich einen früheren weichen Zustand, hatte eine melonenähnliche Gestalt, ein Gewicht von einigen Pfunden und die Härte der Basalte.

100 Theile der fein zerriebenen Bombe enthielten:

0,3125	Wasser,	
1,6025	Chlornatrium,	
42,750	Kieselerde	In Salzsäure aufschliessbarer Antheil 90,718.
11,000	Thonerde	
19,500	Eisenoxydoxydul	
7,951	Kalkerde	
4,650	Kali	
4,867	Natron	
6,375	In Salzsäure nicht aufschliessbarer Antheil, zeigte sich unter dem Mikroskop als breite schwärzlich-grüne Tafeln. (Vesuvian, grüner Glimmer, feldspathähnliche Bestandtheile.)	
99,008.		

Aus der chemischen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Trasse, Puzzolane, vulcanischen Aschen, Basalte, Bimssteine, Laven, Wake, Thonschiefer, Hohofenschlacken, welche theilweise in Oberschlesien als Zuschlag zu hydraulischem Mörtel angewandt werden, wie mir von Hüttenbeamten mitgetheilt wurde, der gebrannten Thone, gebrannten Töpfergeschirre, Charmotte u. s. w., welche alle zur Bereitung von hydraulischem Mörtel gebraucht werden, lässt sich nun erklären, warum diese scheinbar so verschiedenen Körper dennoch alle zu einem und *demselben* Zweck Anwendung haben können. In ihnen allen befindet sich nämlich, durch den vorangegangenen Process der Einwirkung einer höheren Temperatur auf dieselben, die Kieselerde in einem Aggregatzustande, welcher gerade geeignet ist, die Verbindung zwischen Kieselerde und Kalkerde zu befördern, auf welchen Umstand auch schon Fuchs in seiner lehrreichen Abhandlung „über Kalk und Mörtel" Erdmann's Journ. f. techn. Chemie, Bd. VI. S. 1, aufmerksam gemacht hat.

Der Gehalt an Kochsalz in den untersuchten Puzzolanen und der vulcanischen Bombe, der meines Wissens noch nirgends angegeben worden ist, scheint selbst für die Hypothese über die Entstehung der vulcanischen Eruptionen von Interesse zu sein, denn er ist als beigemengter Bestandtheil obiger Substanzen leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass Meerwasser durch Spalten, Klüfte eindringe in den mit glühend schmelzenden Mineralsubstanzen erfüllten Heerd der Vulcane, hierbei zum Theil zersetzt, zum Theil in Dampf von ungeheurer Spannung verwandelt werde, welche als Hauptgrund der vulcanischen Erscheinungen anzusehen sein würde, in sofern durch den enormen Druck des hochgespannten Dampfes auf die flüssigen Mineralsubstanzen letztere in den Canal des Kraters emporgedrückt werden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass schon Loriot (in Rozier's *Observations et Mém. T. III.* 1774, und von da übergegangen in die Chemischen Annalen, 1784. Bd. II) *vor* Guyton de Morveau ein Verfahren mittheilt, einen Mörtel zu bereiten, welcher unter Wasser erhärtet; er nahm dazu zart gemahlene Ziegelsteine, fein gemahlenen Flusssand und gebrannten Kalk. Guyton de Morveau verbesserte diese Vorschrift dahin, dass er den frisch gebrannten Kalk, statt ihn zu pulvern, wie Loriot angab, *an der Luft* zu Pulver zerfallen und dann nochmals brennen liess.

XLV.

Ueber die chemische Zusammensetzung eines chinesischen Metallspiegels.

Von

Dr. **L. Elsner**.

Es ist bekannt, dass die ältesten Spiegel-Legirungen aus Kupfer und Zinn bestanden, jedoch bedienten sich die Römer, nach Plinius und Seneca, auch der Silberplatten als spiegelndes Metall. In neuerer Zeit hat man, wie Edwards gethan, vorgeschlagen, der Legirung aus Kupfer und Zinn eine sehr geringe Menge, etwa $\frac{1}{16}$ des Total-Gewichts, regulinisches Arsenik beizuschmelzen, wodurch eine die Lichtstrahlen vorzüglich gut reflectirende Legirung erhalten werden soll. Bei einem nur etwas zu grossen Verhältniss von Arsen laufen aber die aus der bezeichneten Legirung gefertigten Spiegel sehr bald an, werden blind und müssen wieder abgeschliffen werden, eine Operation, die nicht allein zeitraubend, sondern auch kostspielig ist. Dass in früherer Zeit jedoch auch andere Metall-Legirungen als Spiegel-Compositionen Anwendung gefunden haben müssen, geht daraus hervor, dass Herr Roux, nach einer Mittheilung in dem *Recueil d'antiquités*, *Tom. V. p.* 174, in einem bei Neapel gefundenen Bruchstück eines antiken Spiegels bei der chemischen Analyse Kupfer, *Blei* und *Spiessglanz* fand, eine Composition von Metallen, die als Spiegelmetall in der That als sehr merkwürdig erscheint, da dieselbe von den gewöhnlichen Spiegel-Compositionen ganz abweicht. Um so interessanter war es mir, als sich bei der mit einem *ächt* chinesischen Metallspiegel im Laboratorium des königl. Gewerb-Instituts angestellten chemischen Analyse ergab, dass derselbe gleichfalls aus einer Legirung von Kupfer, Blei und Spiessglanz bestand.

Dieser Spiegel war durch den in holländischen Diensten stehenden Stabs-Arzt Herrn Dr. Schmitz, welcher seit mehreren Jahren auf Java und vorzugsweise in Batavia als Militair-Arzt fungirte, bei seiner Rückkehr nach Europa im vorigen Sommer mitgebracht worden. Der Spiegel ist von Chinesen angefertigt, welche in Batavia ein besonderes Quartier inne haben und gleich-

sam eine von den übrigen Bewohnern völlig abgesonderte Colonie bilden. Der Spiegel selbst hat eine kreisrunde Form von etwa 8 Zoll Durchmesser; auf der einen Seite ist er vortrefflich polirt und giebt daher sehr klare und scharfe Bilder, auf der Rückseite hat er Zeichnungen *en relief*. Die Farbe der polirten Seite ist ein Weiss, welches sich in's Violette hinzieht und entfernt an die violette Farbe des sogenannten Wiener Metalles erinnert, welches bekanntlich aus Kupfer und Spiessglanz besteht, aber im höchsten Grade spröde ist. Die Metall-Legirung hat, ausser ihrer Eigenschaft, eine ganz vortreffliche Politur anzunehmen, noch den grossen Vorzug, dass sie nur sehr wenig an der Luft anläuft, weshalb sich dieselbe vorzugsweise zur Verfertigung von Spiegeln für Teleskope eignen würde. Auffallend ist der billige Preis derselben, welcher in Batavia etwa 2 Thlr. nach unserem Gelde betragen würde, da bei uns ein solcher Spiegel wohl gegen 10—12 Thlr. kosten dürfte. Der Spiegel steckt in einer Hülle aus Baumwollen-Papier, auf welchem chinesische Schriftzüge verzeichnet sind.

Die quantitative Analyse wurde durch Herrn Kampmann, Kunstgiesser und Lehrer am königl. Gewerb-Institut, einen Verwandten des Hrn. Dr. Schmitz, und von einem Zöglinge des Instituts, Stengel, unter meiner Leitung ausgeführt. Die Bestimmung des Antimons geschah aus dem durch Behandlung der Legirung mit verdünnter Salpetersäure erhaltenen Antimonoxyd, welches mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt wurde, um das basisch-salpetersaure Salz zu zersetzen; das ausgesüsste und bei 100° getrocknete Antimonoxyd wurde auf regulinisches Antimon berechnet. Das Blei wurde aus dem schwefelsauren Bleioxyd und das Kupfer aus dem mit heissem Wasser ausgesüssten, getrockneten und geglühten Kupferoxyd bestimmt.

Herr Kampmann fand in 100 Theilen der Legirung:

Kupfer	80,823
Blei	9,389
Spiessglanz	8,431
	98,643.

Der Zögling Stengel fand in 100 Theilen:

Kupfer	80,850
Blei	10,038
Spiessglanz	8,430
	99,318.

Die Resultate beider Analysen stimmen nahe genug überein, daher die Mittel-Zahlen aus beiden Analysen sich ergeben wie folgt:

Kupfer	80,836
Blei	9,071
Spiessglanz	8,430
	98,337.

Die Legirung enthielt nur Spuren von Eisen und keine Spur Arsenik. Es scheint, dass bei der Darstellung dieser Spiegel-Composition gleiche Theile Blei und Spiessglanz angewandt worden sind und dass beim Schmelzen ein Antheil Antimon sich verflüchtigt hatte, und zwar wohl grösstentheils als Antimonoxyd. Herr Kampmann wird später versuchen, durch kunstgerechtes Zusammenschmelzen der drei obengenannten Metalle eine der beschriebenen ähnliche Spiegel-Legirung darzustellen.

XLVI.
Ueber die Zusammensetzung der besten bisher gekannten Formsande.

Von

Dr. **L. Elsner.**

Da die Zusammensetzung des Formsandes für die Giesserei von grosser Wichtigkeit ist, so unternahm Herr Kampmann im Laboratorium des königl. Gewerb-Instituts die chemische Analyse der besten bisher gekannten und gebrauchten Formsand-Sorten, um in Fällen, wo sich ein solcher Formsand nicht beschaffen liesse, doch einen ähnlichen sich zusammensetzen zu können. Die als vorzüglich brauchbar anerkannten Sorten waren:

1) Sand aus der Giesserei von Hrn. Freund bei Charlottenburg. 2) Pariser Sand, vorzüglich zu Bronze-Guss geeignet. 3) Englischer Sand von Manchester, ganz vorzüglich zu Kernstücken geeignet. 4) Sand von Laynahütte (bei dem Orte Stromberg), eben sowohl zu Kernen als zu den Formen geeignet.

Alle genannten Sorten zeigten eine röthliche Farbe und ihre Analyse wurde auf die bekannte Weise ausgeführt. Die Kieselerde zeigte sich unter dem Mikroskope bei 200 Vergrösserung als kleine runde Körnchen ohne Glimmerblättchen; die Sandsorten gehören demnach der Alluvial-Bildung an.

No. 1 bestand in 100 Th. aus:

Kieselerde	92,083
Eisenoxyd	2,498
Thonerde	5,415
Kalk	Spur.

No. 2 bestand in 100 Th. aus:

Kieselerde	91,907
Eisenoxyd	2,177
Thonerde	5,683
Kalk	0,415.

No. 3 bestand in 100 Th. aus:

Kieselerde	92,913
Eisenoxyd	1,249
Thonerde	5,830
Kalk	Spur.

No. 4 bestand in 100 Th. aus:

Kieselerde	90,625
Eisenoxyd	2,708
Thonerde	6,667
Kalk	Spur.

Auffallend ist die grosse Aehnlichkeit der verschiedenen Formsand-Sorten in ihrer chemischen Zusammensetzung und es scheint daher ein gewisses, bestimmtes Verhältniss der einzelnen Bestandtheile erforderlich zu sein, wenn der Formsand die guten Eigenschaften besitzen soll, die er haben muss, wenn derselbe den Anforderungen des Giessers entsprechen soll. Nach den erhaltenen Resultaten der chemischen Analyse wird sich für den praktischen Gebrauch (besonders zur Bildgiesserei) aus folgenden Bestandtheilen, nach Hrn. Kampmann, ein guter Formsand zusammensetzen lassen:

93 Quarzsand (feiner Streusand),
2 Eisenoxyd (rother Ocker),
5 möglichst kalkfreie Thonerde.

XLVII.

Chemische Notizen.

Mitgetheilt
von
Otto Linné Erdmann.

1) *Ueber die Sulfamylschwefelsäure.*

Die nachstehende Untersuchung über diese Säure wurde von Herrn E. Gerathewohl aus Ebersbach im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Die Sulfamylschwefelsäure ist das Hauptproduct der Zersetzung des Amylmercaptans durch Salpetersäure. Sie wurde auf ganz dieselbe Weise erhalten, wie Löwig und Weidmann (Pogg. Ann. Bd. XLVII u. XLIX), so wie H. Kopp (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV) die analoge Aethylverbindung, die Sulfäthylschwefelsäure, erhielten.

Das zur Darstellung verwandte Amylmercaptan wurde anfänglich aus rohem, nur vorher mit Wasser behandeltem Kartoffelfuselöle erhalten, durch Behandlung desselben mit Schwefelsäure, Sättigen mit kohlensaurem Kali, Zusetzen von kaustischem Kali, wobei sich ein braungefärbtes Oel ausschied, das auf der Flüssigkeit schwamm und abgenommen wurde, Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Lösung und nachherige Destillation. Es wurde jedoch hierdurch nur ein ziemlich unreines Product gewonnen.

Bei einer zweiten Bereitung wurde amylschwefelsaures Kali aus reinem, bei 131° siedendem Fuselöle dargestellt und zu der Auflösung dieses Salzes kaustisches Kali gesetzt, wobei sich eine Ausscheidung des braunen Oeles nicht zeigte. Mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und destillirt, wurde so ein reineres Product erhalten.

Die Producte beider Darstellungen zeigten bei der Einwirkung der Salpetersäure dieselben Erscheinungen.

Behufs der vollständigen Reinigung des rohen Mercaptans wurde ein Versuch angestellt, dasselbe mit Quecksilberoxyd in Amylmercaptid zu verwandeln und aus diesem durch Chlorwasserstoffsäure das Amylmercaptan wieder abzuscheiden. Allein die Abscheidung des Mercaptans auf diese Weise wollte nicht gelin-

gen, die Zersetzung war immer nur partiell und lieferte eine sehr unbedeutende Ausbeute.

Ein anderer Versuch, das Amylmercaptid durch Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen, zeigte wenigstens die Möglichkeit, obgleich die gewonnene Menge von Mercaptan ebenfalls nicht bedeutend war.

Es wurde das Mercaptid in einer Glasröhre mit Glaspulver gemengt und Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, während man die Röhre vorsichtig gelinde erwärmte. Die Röhre selbst endete in eine Spitze, und das freigewordene Mercaptan destillirte in eine kleine Vorlage über, es enthielt noch sehr viel Schwefelwasserstoff und musste wiederholt für sich destillirt werden *).

Die Einwirkungen der Salpetersäure auf das Amylmercaptan und die dabei sich kundgebenden Erscheinungen sind im Allgemeinen dieselben, wie sie bei der Aethylverbindung beschrieben sind, und es liess sich erwarten, dass auch die entsprechenden Zersetzungsproducte daraus hervorgehen würden.

Beim Zusammenbringen des Amylmercaptans mit reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. zeigte sich anfänglich in der Kälte keine Reaction. Beim gelinden Erwärmen der Säure verändert die auf derselben schwimmende Mercaptanschicht ihre Farbe, sie wird roth, und bald darauf beginnt eine sehr heftige Oxydation unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von salpetrigsauren Dämpfen. Nach längerem Stehen oder bei Anwendung von stärkerer Säure zeigen sich auch in der Kälte dieselben Erscheinungen. Gelinde Wärme beschleunigt nur die Einwirkung. Man darf das Mercaptan nur in sehr kleinen Quantitäten vorsichtig der Säure zusetzen, da bei zu heftiger Einwirkung ein grosser Theil des Mercaptans mit den Dämpfen fortgerissen wird. Die Oxydation wurde in einer kleinen tubulirten Retorte vorgenommen, um von den entweichenden Producten noch etwas in der Vorlage zurückhalten zu können. Hierbei ist grosse Vorsicht nöthig, um das Zersprengen der Retorte zu hindern.

Es wird so lange Mercaptan zugesetzt, als sich noch Oxydationserscheinungen beim Erwärmen zeigen.

---

*) Der Siedepunct des auf diese Weise erhaltenen Mercaptans lag bei 117—118 Grad, bei derselben Temperatur also, welche Krutzsch, s. d. Journ. XXXI. 1, angegeben hat, während Balard später den Siedepunct zu 125 Grad angegeben hat.

Nach beendigter Einwirkung hat man in der Retorte zwei Flüssigkeiten, eine saure Lösung und ein obenauf schwimmendes öliges Product von hellgelber Farbe.

Diese ölige Schicht wurde entfernt, und in der zurückbleibenden Flüssigkeit hat man nur ein Gemenge von Salpetersäure und Sulfamylschwefelsäure. Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. ist die Bildung von Schwefelsäure nur gering.

Das Gemenge wird auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Geruch nach Salpetersäure oder salpetriger Säure verschwunden ist. Es bleibt dann ein dickflüssiger, sirupartiger klarer farbloser Rückstand von unreiner Sulfamylschwefelsäure.

Sie kann in diesem Zustande zur Darstellung der meisten Salze verwendet werden, da beim Auflösen der Salze in siedendem Alkohol, woraus sie beim Erkalten krystallisiren, die etwa beigemengten schwefelsauren Verbindungen ungelöst zurückbleiben.

Ganz reine Säure kann man erhalten, wenn man die beim Abdampfen zurückbleibende Säure mit Wasser verdünnt, alsdann mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und aus dem in der Auflösung befindlichen sulfamylschwefelsauren Bleioxyde mittelst Schwefelwasserstoff die Sulfamylschwefelsäure frei macht, welche nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade wieder im dickflüssigen Zustande zurückbleibt und nun keine Schwefelsäure mehr enthält.

Die Sulfamylschwefelsäure besitzt einen stark sauren Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. An der Luft zieht sie Wasser an. Eine Bildung von Krystallen in derselben konnte selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume nicht beobachtet werden. Die Salze dieser Säure können theils durch Auflösen der kohlensauren Basen in der freien Säure, theils durch Zersetzung des Barytsalzes durch die schwefelsauren Salze der Basen dargestellt werden. Sie besitzen in ihren äusseren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen der Sulfäthylschwefelsäure und sind wie diese leicht krystallisirt zu erhalten.

Sulfamylschwefelsaurer Baryt.

Dieses Salz wurde aus der rohen Säure dargestellt, durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Baryt. Schwefelsaurer und überschüssiger kohlensaurer Baryt wurden abfiltrirt, und aus der Lösung krystallisirte beim Abdampfen auf dem Wasserbade bis

zum Krystallisationspuncte das Barytsalz in farblosen, durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen, welche durch Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt wurden. Die Darstellungsweise zeigt schon, dass das Salz in Wasser und Weingeist löslich ist; die Löslichkeit ist grösser in der Wärme als in der Kälte, daher das Salz aus der Lösung beim Erkalten herauskrystallisirt. 10 Th. Wasser lösen 1 Th. Salz bei 19° C. Auf dem Wasser zeigte der sulfamylschwefelsaure Baryt dieselben Bewegungen wie der amilenschwefelsaure oder der buttersaure Baryt. Das Salz verträgt eine ziemlich hohe Temperatur; bei 160° blieb dasselbe noch unverändert, es verliert jedoch schon bei 100° Wasser.

Die Analyse dieses Salzes ergab Folgendes.

Die Substanz wurde stets bei 120° im Luftbade mittelst der Handluftpumpe getrocknet.

I.	1624	Substanz gaben	863	$\dddot{S}\dot{B}a$ oder	34,90 $\dot{B}a$
II.	955	— —	508	— —	34,93 —
III.	1276	— —	679	— —	34,95 —
IV.	1071	— —	574	— —	35,19 —
V.	1153	— —	613	— —	34,92 —
VI.	505	— —	268	— —	34,86 —
				Im Mittel	34,96.

Ferner gaben, bei 120° getrocknet:

I. 1086 Substanz (blos mit Kupferoxyd verbrannt)
1047 Kohlensäure = 26,29% C,
488 Wasser = 4,99 H.

II. 860 Subst. (mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt)
860 Kohlensäure = 27,33 C,
390 Wasser = 5,00 H.

III. 521 Subst. (blos mit Kupferoxyd)
510 Kohlensäure = 26,70 C,
233 Wasser = 4,97 H.

IV. Eine vierte Analyse, mit Sauerstoff angestellt, von welcher die Detailangaben zufällig verloren gegangen sind, gab folgende Procente:
= 27,618 C,
= 5,183 H.

Der Schwefel wurde durch Glühen eines Gemenges der Substanz mit kohlensaurem Baryt und Salpeter bestimmt.

I. 864 sulfamylschwefelsaurer Baryt gaben:

	949 $\ddot{S}\dot{B}a$	= 15,077 %	Schwefel.
II. 595 Substanz	669 —	= 15,4 -	—
III. 670 —	762 —	= 15,5 -	—

Aus diesen Resultaten lässt sich für das bei 120° getrocknete Barytsalz eine Formel ableiten, welche der von Löwig für die Aethylverbindung angegebenen ganz analog ist und sich von dieser nur durch 1 Atom Wasser unterscheidet. Sie ist nämlich:

$$O_{10}\,H_{22}\,O_4\,S_2 + Ba\,O + H_2\,O.$$

		Berechnet.	Gefunden.					
C_{10}	= 750	27,20	26,29	27,33	26,70	27,62		
H_{24}	= 150	5,44	4,99	5,00	4,97	5,18		
O_6	= 500	18,15						
S_2	= 400	14,50	15,4	15,077	15,5			
BaO	= 957	34,71	34,90	34,93	34,95	34,86	34,92	35,19
	2757.							

Das berechnete Atomgewicht der Säure ist 1800, das aus den Analysen des Barytsalzes sich ergebende ist 1780.

Sulfamylschwefelsaures Bleioxyd.

Das Salz wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, Abdampfen bis zur Krystallisation, Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren. Das Salz krystallisirt in farblosen strahlig blättrigen Gruppen beim sehr langsamen Anschiessen aus nicht zu concentrirten Lösungen. Ist die Lösung sehr concentrirt, so erstarrt sie durch die ganze Masse, wie diess auch beim Baryt- und Silbersalze der Fall ist.

Bis 120° erhitzt, verliert das Salz Wasser, erleidet aber sonst keine Veränderung; 1180 auf frischem Papier getrockneten Salzes verloren, bis zu 120° erhitzt, 277 Wasser, was ungefähr 9 Atomen entspricht. Bei höherer Temperatur aber bräunt es sich und es entwickeln sich Dämpfe von höchst unangenehmem Geruche. Es brennt, wie das Barytsalz, mit bläulicher Schwefelflamme.

0,994 Substanz, bei 100—110° im luftleeren Raume getrocknet, in Wasser gelöst und die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben nach dem Verbrennen des oxalsauren Bleioxyds 0,434 Bleioxyd = 43,64%. Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht zu 1799,35. — 1,289 Substanz, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, gaben, auf dieselbe Weise bestimmt, 0,564 Bleioxyd = 43,75% oder das Atomgewicht der Sulfamylschwefelsäure zu 1792.

Bei einer Verbrennung im Sauerstoffapparate gaben von der bei 100° im luftleeren Raume getrockneten Substanz:

0,412 Grm. 363 Kohlensäure = 24,02%
172 Wasser = 4,64 -

			Berechnet.	Gefunden.	
C_{10}	=	750	= 23,48	24,02	
H_{24}	=	150	= 4,69	4,64	
S_2	=	400			
Os	=	500			
PbO	=	1394,5	= 43,65	43,64	43,75
		3194,5.			

Sulfamylschwefelsaures Silberoxyd.

Ebenfalls durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten, krystallisirt beim gehörigen Concentrationsgrade in sehr schönen farblosen rhombischen Tafeln, in einer zu weit ein-

gedampften Lösung aber erstarrte es zu einer amorphen Gallerte, ganz dem geronnenen Eiweiss ähnlich, welche unter dem Mikroskope bei 250facher Vergrösserung wie ein aus feinen verwebten Haaren bestehender Filz erschien. Dasselbe Salz wurde wieder aufgelöst in Wasser und krystallisirte alsdann aus einer weniger concentrirten Lösung.

Die Analyse des krystallisirten Silbersalzes gab keine befriedigenden Resultate, was wohl der nicht vollkommenen Reinheit desselben zugeschrieben werden muss.

1,401 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Verbrennen 0,615 Silber, oder 660,5 Silberoxyd = 47,13%.

1,217 Grm., ebenfalls bei 100° getrocknet, gaben, als Chlorsilber bestimmt, 0,709 Chlorsilber = 0,574 Silberoxyd = 47,13%.

Aus beiden Bestimmungen leitet sich für das Atomgewicht der Säure zufällig dieselbe Zahl 1626 ab.

Die Formel der wasserfreien Säure würde 1687,5 fordern.

Zwei Verbrennungen im Sauerstoffapparate gaben folgende Resultate (die Substanz war bei 100° im luftleeren Raume getrocknet):

0,870 Grm. Substanz	0,686	Kohlensäure	=	21,49% C,
	0,317	Wasser	=	4,02 - H.
0,930 — —	0,718	Kohlensäure	=	21,064% C,
	0,331	Wasser	=	3,960 - H.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{10}	= 23,89	21,49	21,064
H_{22}	= 4,38	4,02	3,960
S_2	= 12,745	—	—
O_4	= 12,745	—	—
Ag.O	= 46,23	47,13	47,13.

Sulfamylschwefelsaures Kali, sulfamylschwefelsaures Ammoniak und sulfamylschwefelsaurer Kalk sind in farblosen Blättchen krystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Salze. Das Kupfersalz krystallisirt in blaugrünen Tafeln, welche schon über Schwefelsäure Wasser verlieren und undurchsichtig werden.

Die bei der Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure sich ausscheidende ölige Flüssigkeit schien durchaus keine constante Verbindung, sondern ein Gemenge zu sein von verschiedener Beschaffenheit, je nach den Umständen bei der Oxydation. Von einer

Bereitung wurde ein Oel gewonnen, welches auf Wasser schwamm; eine andere Bereitung ergab ein Product, das schwerer war als Wasser. Beide aber waren in nicht hinreichenden Quantitäten vorhanden zu einer genauen Untersuchung. Indessen wurde eine Analyse der leichten Flüssigkeit ausgeführt, welche die Zusammensetzung gab:

$$\begin{aligned} C &= 56{,}02\% \\ H &= 10{,}38 \\ S &= 9{,}24 \\ O &= 24{,}36. \end{aligned}$$

2) *Zusammensetzung des Chloritspathes (Chloritoïd).*

Im VI. Bande dieses Journals, S. 89, habe ich die Resultate einer von mir angestellten Untersuchung des von Fiedler beschriebenen Chloritspathes (Chloritoïd) mitgetheilt. Später hat v. Bonsdorff eine Analyse des Chloritoïds veröffentlicht (G. Rose's Reise nach dem Ural, I. 252, s. a. Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie), welche ein ganz abweichendes Resultat lieferte, so dass Rammelsberg bemerkt, es scheine kaum glaublich, dass v. Bonsdorff dasselbe Mineral untersucht haben solle, wogegen schon der von v. Bonsdorff gefundene bedeutende Wassergehalt spreche. Das von mir untersuchte Mineral war von dem Entdecker selbst mitgebracht und mit einer Etikette von seiner Hand versehen; ich kann also an der Identität desselben mit dem von Fiedler beschriebenen nicht zweifeln.

Ich stelle in Folgendem das Resultat meiner Analyse mit dem der v. Bonsdorff'schen zusammen.

	Erdmann.			v. B.	
	1.	2.	Mittel.		
Kieselerde	24,900	24,963	24,931	27,48	
Eisenoxydul	28,890	31,204	30,047	27,05	
Thonerde	46,200	43,833*)	45,016	35,57	
	99,990	100,000	99,994	0,30	Manganoxydul
				4,29	Talkerde
				6,95	Wasser
				101,64.	

*) Aus dem Verluste bestimmt.

Ich berechnete aus meiner Analyse nach dem Sauerstoffverhältnisse der Kieselerde, der Thonerde und des Eisenoxyduls, welches = 2 : 3 : 1 ist, die Formeln:

$$\dot{F}e_3 \dddot{S}i + \dddot{A}l_3 \dddot{S}i$$

oder $\dot{F}e_3 \dddot{A}l + 2 \dddot{A}l \dddot{S}i.$

v. Bonsdorff berechnet aus seiner Analyse die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + \dddot{A}l_2 \dddot{S}i + 9 \dot{\not{H}}.$$

Auf meine Veranlassung hat Hr. Stud. chem. Gerathewohl eine neue Analyse des von mir untersuchten Minerals im hiesigen Laboratorium angestellt.

Das Verhalten vor dem Löthrohre zeigte sich ganz so wie ich es beschrieben habe.

Im Glasröhrchen erhitzt, giebt das Mineral unbedeutende Spuren von Wasser, welche jedoch nur vom anhängenden Eisenoxydhydrate herzurühren scheinen, da das später mit Säure behandelte Pulver sich ganz wasserfrei zeigt.

Offen geglüht, wird das Pulver dunkler und bei längerem Glühen endlich röthlich-braun, ohne zu schmelzen.

Die Kieselerde lässt sich vor dem Löthrohre sehr schwer erkennen, da das Mineral sich sowohl in kleinen Splittern als auch in Pulverform im Phosphorsalze bei anhaltendem Blasen endlich, obwohl langsam, doch vollständig auflöst. Die Perle zeigt die Eisenreaction, aber kein Kieselskelett.

Mit Borax giebt es eine dunkelgrüne Perle, die beim Erkalten heller wird.

Mit Soda auf Kohle schwillt das Mineral etwas an, auf Platinblech zeigen sich Spuren von Mangan.

Die qualitative Analyse auf nassem Wege zeigte, dass sich das Mineral durch Salz- oder Salpetersäure nicht aufschliessen lässt. Diese Säuren lösen das anhängende Eisenoxyd und die Thonerde auf, bis zuletzt ein Rückstand bleibt, welcher nicht weiter angegriffen wird.

Dieser Rückstand enthält nur Kieselsäure, Eisenoxydul mit Spuren von Mangan und Thonerde, namentlich aber keine Talkerde und kein Wasser.

Das zur quantitativen Analyse verwandte, feingeschlämmte Pulver wurde erst mit verdünnter Salzsäure so lange behandelt

bis sich nichts mehr darin löste, und dann bei 100 Grad getrocknet.

Das Aufschliessen geschah mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, Auflösen mit Salzsäure u. s. w., wobei sich ganz die von mir beschriebenen Erscheinungen zeigten.

1,926 Grm. gaben:

0,470 Kieselerde	= 24,40 Proc.	
0,650 Eisenoxyd	= 30,29 -	Oxydul
0,877 Thonerde	= 45,17 -	

Diess stimmt so genau als möglich mit der früher von mir angestellten Analyse überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Geräthewohl.	Erdmann (Mittel).
Kieselerde	24,40	24,93
Eisenoxydul	30,29	30,05
Thonerde	45,17	45,02
	99,86	100,00.

---

3) *Analysen einiger Bronzen zu Maschinentheilen.*

Die folgenden Analysen sind von meinem Assistenten, Herrn Emil Schmidt aus Dresden (gegenwärtig Lehrer der Chemie an der Gewerbschule zu Chemnitz), ausgeführt worden. Die analysirten Bronzen waren sämmtlich solche, die sich als ganz vorzüglich dem Zwecke, zu welchem sie benutzt worden, entsprechend bewährt haben.

Der Gang der Analysen war der gewöhnliche: Auflösung in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösung in Wasser zum Behufe der Abscheidung des Zinnoxyds, Fällung mit Schwefelwasserstoff, Oxydation des Niederschlages durch Salpetersäure u. s. w. und Fällung des Kupferoxyds durch Kali; Abscheidung des Zinkes und Eisenoxyds durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak u. s. w. Das Blei wurde nach Abscheidung des Zinnoxyds durch Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne u. s. w. als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt.

1) Metall zu den Achsenlagern einer englischen Locomotive, dessen ausgezeichnete Dauerhaftigkeit durch mehrjährige Erfahrung erprobt worden war.

Zinn	9,45
Blei	7,05
Kupfer	73,61
Zink	9,00
Eisen	0,42
	99,53.

2) Lagermetall für die Hebel der Schieberbewegungen einer belgischen Locomotive.

Zinn	12,75
Kupfer	85,25
Zink	2,03
	100,03.

3) Lagermetall für die Treibachsen einer belgischen Locomotive.

Zinn	2,44
Kupfer	89,03
Zink	7,82
Eisen	0,79
	100,08.

4) Lagermetall für Locomotiven-Achsen aus Seraing.

Zinn	13,97
Kupfer	86,03
	100,00.

5) Metall zu den Regulatoren einer belgischen Locomotive.

Zinn	12,38
Kupfer	86,82
Eisen	Spur
	99,20.

6) Metall zu den Stopfbüchsen für die Kolbenstangen einer belgischen Locomotive.

Zinn	3,57
Kupfer	90,24
Zink mit etwas Eisen	6,38
	100,19.

7) Metall für Locomotivkolben von Seraing.

Zinn	2,40
Kupfer	89,04
Zink	9,02
	100,46.

---

4) *Zusammensetzung eines künstlichen Edelsteines.*

Unter dem Namen „*Künstliche Brillanten* (*Imitation de diamant*) von Austrich in Paris" werden in den hiesigen Messen zu ziemlich hohem Preise künstliche Edelsteine verkauft, welche sich durch Feuer und Schönheit sehr auszeichnen. Sie sind so hart, dass sie Glas ritzen. In den gedruckten Anzeigen wird besonders bemerkt, dass diese Imitation ganz verschieden sei von der, welche bisher unter dem Namen *Pierre de Strass* bekannt gewesen. Mündlich wurde vom Verkäufer die ergötzliche Versicherung gegeben, dass diese Steine eine Composition aus Stahl, Diamant und Phosphor wären.

Ein farbloser Stein dieser Art wurde von Hrn. O. Köttig aus Meissen im hiesigen Laboratorium untersucht. Die Analyse wurde mit Flusssäuredämpfen im Brunner'schen Apparate angestellt; nach Austreibung des Fluorsiliciums durch Schwefelsäure und Verdunsten der überschüssigen Säure blieb schwefelsaures Bleioxyd in der Platinschale zurück, das ausgewaschen wurde; die davon abdestillirte Flüssigkeit gab, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, Schwefelblei, das ebenfalls in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wurde. Das Alkali wurde als schwefelsaures Salz bestimmt. Die Analyse gab:

Kieselerde	38,8
Bleioxyd	53,0
Kali und Natron	8,2
Spuren von Thonerde und Eisenoxyd	
	100,0.

Diese Zusammensetzung stimmt merkwürdig genau mit der von Dumas (Lehrb. der angewandten Chemie, II. Bd. 592) mitgetheilten Analyse des *Pierre de Strass* von Douault-Wieland überein, welche gab:

Kieselerde	38,2
Thonerde	1,0
Bleioxyd	53,0
Kali	7,8
Spuren von Arsenik und Borsäure	
	100,0.

Die Austrich'schen Steine scheinen also ihre etwaigen Vorzüge vor andern *Pierre de Strass* nur einer besonders guten Schleifung zu verdanken.

---

5) *Ueber den Schwefelgehalt des Ultramarins.*

Die Analysen des Lasursteines und Ultramarins von Varrentrapp (Pogg. Ann. XLIX. 515), die besten, welche wir besitzen, sind, wie zuerst Elsner gezeigt hat (d. Journ. XXIV. 394), mit einem Fehler in Bezug auf den Schwefelgehalt behaftet, welcher von der angewandten Methode zur Bestimmung des Schwefels herrührt. Varrentrapp bestimmt nämlich den Schwefel, in der Meinung, dass derselbe durch Salzsäure vollständig in der Form von Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben werde, durch Auffangen des Schwefelwasserstoffgases, welches sich beim Uebergiessen des Ultramarins u. s. w. mit Salzsäure bildet, in Kupferchloridlösung, Oxydation des Schwefelkupfers u. s. w. Hierbei bleibt jedoch der grösste Theil des im Minerale enthaltenen Schwefels bei der Kieselerde zurück. Während daher Varrentrapp im künstlichen Ultramarin der Meissner Porcellanfabrik ausser 3,83 p. C. Schwefelsäure nur 1,68 p. C. Schwefel fand, so erhielt Elsner bei Oxydation des Schwefels durch rauchende Salpetersäure aus einem blauen künstlichen Ultramarin 3,4 p. C. Schwefelsäure und 4 p. C. Schwefel. Bei mehreren im hiesigen Laboratorium angestellten Analysen von künstlichem Ultramarin aus der Meissner Fabrik haben sich die Resultate von Elsner durchaus bestätigt. Zersetzt man die Farbe mit concentrirter Salzsäure, erhitzt bis zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffes und wäscht aus, so bleibt eine Kieselerde zurück, welche eine reichliche Menge von freiem Schwefel beigemengt enthält, der sich nur durch anhaltendes Digeriren mit rauchender Salpetersäure, viel leichter aber durch Behandlung mit Salpeter-

säure und chlorsaurem Kali oxydiren lässt. Dasselbe Verhalten zeigt der Lasurstein. In jeder Analyse muss also neben den übrigen Bestandtheilen zunächst die Gesammtmenge des Schwefels bestimmt werden, von welcher man die Menge der Schwefelsäure, welche sich aus der salzsauren Lösung ergiebt, abzurechnen hat.

Ich führe beispielsweise die Gehalte an Schwefel und Schwefelsäure an, wie sie hier in einigen Ultramarinen der Meissner Porcellanmanufactur gefunden worden sind. In dem Ultramarin Nr. 3 fand Hr. Kato aus Wolkenburg 4,72 Schwefel und 3,18 Schwefelsäure. Derselbe Ultramarin wurde von Hrn. Carus aus Dresden analysirt, welcher erhielt: 4,78 Schwefel, 3,87 Schwefelsäure. Bei beiden Analysen wurde der Schwefel durch rauchende Salpetersäure oxydirt.

Der Ultramarin Nr. 1 derselben Fabrik gab Hrn. Kato 10,34 Schwefel und 3,85 Schwefelsäure. Herr Price aus London, welcher die Analyse controlirte und dabei die Oxydation mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali vornahm, erhielt dabei 11,69 Schwefel neben 3,61 Schwefelsäure. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass auf das Aussüssen des schwefelsauren Baryts mit siedendem Wasser die grösste Sorgfalt verwendet wurde. Uebrigens lieferten mehrere vollständig durchgeführte quantitative Analysen von Meissner Ultramarin einen Ueberschuss von 1 p. C. und darüber, wenn alle Basen als solche berechnet werden, da ein Theil derselben im metallischen Zustande im untersuchten Producte enthalten ist.

---

6) *Benutzung aschenreicher Steinkohlen zur Locomotivenheizung und Analyse einer verschlackten Steinkohlenasche.*

Bei dem Betriebe der Leipzig-Dresdner Eisenbahn wurden in früheren Jahren ausschliesslich Koke aus englischen Steinkohlen benutzt, welche im Allgemeinen beim Verbrennen nur einen sehr geringen Aschenrückstand hinterliessen. Alle Versuche, die Steinkohlen aus den Gruben des Plauenschen Grundes bei Dresden zu benutzen, scheiterten an dem hohen Gehalte dieser Kohlen an erdigen Bestandtheilen. Die Asche sinterte in den Feuerräumen der Maschinen zu halbgeschmolzenen zähen Klumpen zusammen, welche die Roste, selbst bei möglichst weiter Entfernung der Roststäbe von einander, in dem Grade verstopften, dass die Dampf-

erzeugung gänzlich unterbrochen wurde. Vergebens suchte man diesen Uebelstand durch mechanische Hülfsmittel zur Reinigung und Offenhaltung der Roste zu beseitigen. Nur mit grosser Vorsicht durfte man wagen, einen Theil inländischer Kohlen den englischen bei der Verkokung beizumischen, um nicht die Regelmässigkeit des Betriebes der Bahn zu stören. Aber ein zweiter Uebelstand schien selbst von dieser beschränkten Anwendung der inländischen Kohlen abzumahnen. Es zeigte sich nämlich, dass der häufige Schwefelkiesgehalt der fraglichen inländischen Kohlen und die dadurch bedingte Erzeugung von schwefliger Säure beim Verbrennen der Koke auf das Metall der Feuerräume und Siederöhren einen deutlich wahrnehmbaren zerstörenden Einfluss äusserte. Die Siederöhren, wie die Hinterwand der Feuerbüchse, überhaupt alle vom Feuer berührten Theile der Maschine, erscheinen nach mehrstündigem Gebrauche derselben mit einem weisslichen Staube, zum Theil mit gesinterten weissen Krusten überdeckt, aus staubartig fortgerissener Asche bestehend. Beim Auslaugen dieser weissen Masse mit Wasser gab sich ein Gehalt derselben an schwefelsaurem Kupferoxyd zu erkennen, der bei Anwendung von Koke, zu welchem ein Theil inländischer Kohlen gesetzt worden war, weit beträchtlicher erschien als bei Anwendung von reinem englischen.

Ich versuchte, beiden Uebelständen durch Beimischung von Kalk zu den Kohlen vor der Verkokung zu begegnen. Versuche im Kleinen hatten nämlich gezeigt, dass die Asche der angewandten Steinkohlen, welche fast ausschliesslich aus Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde besteht, durch angemessenen Zusatz von Kalk, bei einem Temperaturgrade, wie er in den Feuerräumen der Maschinen vorauszusetzen war, zur vollkommenen Schmelzung gebracht werden könne. Zugleich musste der Kalk durch Bindung des Schwefelgehaltes der Kohlen und Bildung von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk die verderbliche Einwirkung der schwefligen Säure auf das Kupfer verhindern. Die Anwendung dieses Mittels im Grossen hat den vollkommensten Erfolg gehabt. Der Betrieb der Bahn geschieht bereits seit mehreren Jahren ausschliesslich mit Kohlen des Plauenschen Grundes. Vor der Verkokung werden dieselben mit einer ihrem Aschengehalte angemessenen Menge von Kalkhydrat, 2—3 p. C. dem Volumen nach, gemengt. Der erhaltene Koke liefert eine Asche,

welche in der Hitze des Feuerraums schmilzt und zum grossen Theile schon während der Fahrt in Gestalt einer schwarzen glasglänzenden Schlacke durch den Rost abtropft, zum Theil aber auf den Anhaltpuncten im halbflüssigen Zustande mittelst eiserner Haken ausgezogen wird. Der weisse Beschlag am Metalle der Feuerbüchse zeigt sich seit der Benutzung der gekalkten Koke nicht kupferhaltiger, als er bei Anwendung der besten englischen Kohlen gefunden wurde.

Was das Verhältniss des Kalkzusatzes anlangt, so scheint er seinem Zwecke am besten zu entsprechen, wenn er in solcher Menge angewandt wird, dass die entstehende Schlacke sich der Zusammensetzung eines Bisilicates möglichst nähert. Beim Begehen der Bahn findet man, so oft ein Zug dieselbe passirt hat, allenthalben geschmolzene schwarze Glastropfen und lange Glasfäden, die man 20—30 Schritt weit verfolgen kann. Diese Tropfen der vollkommen geflossenen Schlacke sind immer so zusammengesetzt, dass der Sauerstoff der Basen nahe das Doppelte von dem der Kieselerde beträgt. Sie enthalten, ausser den Bestandtheilen der Schlacke selbst, häufig Körner von reducirtem Eisen. Von Salzsäure, noch besser von Königwasser, wird die Schlacke bei anhaltender Digestion vollkommen zersetzt.

Ein Stück vollkommen geflossener Schlacke dieser Art wurde im hiesigen Laboratorium von Herrn Price aus London analysirt.

1,194 Grm. des feinsten, von Eisenkörnern möglichst befreiten Pulvers wurde mit Königswasser gekocht, die Masse zur Trockne verdampft, mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser wieder aufgenommen, wobei 0,674 Kieselerde zurückblieben. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Chlorbaryum 0,15 schwefelsauren Baryt = 0,42 p. C. Schwefelsäure. Nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Chlorbaryums durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit nahe zum Sieden erhitzt und Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak gefällt. Der schnell bei abgehaltener Luft gewaschene Niederschlag wurde nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure gelöst und durch Kali in Eisenoxyd und Thonerde zerlegt. (Gesammtgewicht = 0,342. Eisenoxyd 0,204.)

Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Oxalsäure versetzt; der erhaltene oxalsaure Kalk gab beim Glühen 0,261 kohlensauren Kalk. Die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde unter Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Natron zur Trockne

abgedampft, um die Magnesia auszuscheiden, welche nach dem Glühen wog 0,53.

Diess giebt in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	56,44	29,32	
Thonerde	11,56	5,40	
Kalkerde	12,31	3,52	14,13 × 2 = 28,26
Talkerde	4,43	1,71	
Eisenoxydul	15,33	3,50	
Schwefelsäure	0,42		
	100,49.		

In einem anderen, übrigens weniger reinen Exemplar, das früher analysirt worden war, fand sich die Menge des Sauerstoffes der Basen = 13,16, die der Kieselerde = 26,82. Beide stehen hier ziemlich genau in dem Verhältnisse von 1 : 2.

7) *Analysen mehrerer sächsischen und böhmischen Braun- und Steinkohlenarten.*

Bekanntlich ist unsere Kenntniss der chemischen Natur der Braun- und Steinkohlen noch in hohem Grade mangelhaft. Selbst die procentische Zusammensetzung derselben ist, so viele Analysen wir auch von Braun- und Steinkohlen besitzen, wohl nur von wenigen Arten mit Sicherheit bekannt, da die Schwierigkeit der Verbrennung dieser Substanzen mit Kupferoxyd allein der Befürchtung Raum giebt, dass viele ältere Analysen ein nicht ganz zuverlässiges Resultat gegeben haben mögen. Was insbesondere die sächsischen und böhmischen Kohlen anlangt, so sind nur wenige derselben bis jetzt analysirt worden. Auf meine Veranlassung hat Hr. O. Köttig aus Meissen im hiesigen Laboratorium einige dieser Kohlen mit Hülfe des von Marchand und mir beschriebenen Verbrennungs-Apparates im Sauerstoffstrome analysirt, wobei zugleich die Aschenmengen bestimmt werden konnten, die jedoch auch noch durch anderweite Einäscherungs-Versuche zur Controle des ersten Resultates ermittelt wurden.

1. *Schönfelder Braunkohlen* aus der Gegend von Aussig.

Diese Kohlen gehören zu den bessern Gattungen böhmischer Braunkohlen, welche seit einigen Jahren in beträchtlicher Quantität von Aussig auf der Elbe nach Sachsen und Preussen ver-

schifft werden. Sie zeichnen sich durch ihre dunklere schwarzbraune Farbe und mehrere Festigkeit vor den übrigen zwischen Teplitz und Aussig lagernden Braunkohlen aus. Ihre Textur ist schiefrig mit deutlich holzartigem Gefüge. Auf dem Querbruche bemerkt man oft verschiedene Bogen von abweichender Farbe und Dichtigkeit, die dunklern mit muschligem, die lichteren mit erdigem Bruche.

2. *Grosspriessner Braunkohle* (Pechkohle).

Diese Kohlengattung wird unterhalb Aussig auf dem rechten Elbufer gewonnen, wo sie, südlich von Grosspriessen, in der Nähe der Dörfer Buchbusch und Salessl, in beträchtlicher Höhe über dem Elbspiegel auf schwachen, nicht über 2—3 Fuss mächtigen Lagern vorkommt. Obgleich noch zu den Braunkohlen gehörend, ist sie doch weit dichter und schwerer als die gewöhnlichen Gattungen derselben und wird wegen ihrer schwarzen Farbe, ihres muschligen Bruches und starken Glanzes Pechkohle genannt.

Die Lagerstätten derselben werden mehrfach von Phonolith durchsetzt, dessen Einwirkung die eigenthümliche Beschaffenheit dieser Kohlen zuzuschreiben sein dürfte.

Es bildet diese Kohle gewissermaassen den Uebergang der Braunkohlen in die Schwarzkohlen.

3. *Steinkohlen* (Schieferkohlen) von den königl. Kohlenwerken aus dem Plauenschen Grunde, und zwar:

a) Schmiedekohlen,
b) Schieferkohlen,
c) Kalkkohlen,

von zwei verschiedenen Schächten daselbst.

Da die Analysen vorzüglich einen praktischen Zweck hatten, so wurden zu denselben nicht einzelne vorzüglich reine Stücke ausgewählt, sondern eine Durchschnittsprobe vom Haufwerke genommen, um soweit thunlich die Bestandtheile der Kohle in Masse zu bestimmen.

Da die Angabe der bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Zahlen kein besonderes Interesse darbieten würde, so sind in Folgendem nur die Resultate, meist Mittel aus mehreren nahe übereinstimmenden Versuchen, zusammengestellt. Die Berechnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen geschah mit Zu-

undlegung der Aequivalente 75 für Kohlenstoff und 12,5 für asserstoff.

In 100 Gewichtstheilen der im luftleeren Raume bei 100° C. trockneten Kohle sind enthalten:

Benennung der Kohle.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.	Brennliche Substanz in 100.		
					Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Braunkohlen:							
Schönfelder Braunkohle	64,68	5,31	21,36	8,65	70,80	5,81	23,39
Grosspriessner Pechkohle	63,56	4,81	25,12	6,51	68,00	5,14	26,86
Steinkohlen:							
A. Vom Oppelschachte.							
Schmiedekohle	74,57	5,33	12,65	7,45	80,56	5,75	13,69
Schieferkohle	70,95	5,18	13,55	10,32	79,11	5,77	15,12
Kalkkohle	66,86	4,81	11,74	16,59	80,16	5,77	14,07
B. Vom Döhlner Kunstschacht.							
Schmiedekohle	73,36	5,41	10,92	10,31	81,79	6,03	12,18
Schieferkohle	68,39	5,06	12,55	14,00	79,52	5,89	14,59
Kalkkohle	58,68	4,48	9,83	27,01	80,39	6,14	13,47

Die eigentliche brennliche Substanz der Braunkohlen weicht hiernach hauptsächlich durch einen geringeren Kohlen- und grösseren Sauerstoffgehalt von der der untersuchten Steinkohlen ab, während dieselbe in letzteren von fast ganz gleicher Zusammensetzung ist.

Stickstoff wurde zwar in sämmtlichen Kohlensorten wahrgenommen, seiner geringen Menge wegen aber als ein unwesentlicher Bestandtheil nicht weiter berücksichtigt; er ist daher unter den aufgeführten Sauerstoffmengen mit enthalten.

Auf Grund vorstehender Analysen sind die Bestandtheile der fraglichen Kohlen, um deren Werth in technischer Beziehung besser zu erkennen, noch pro Scheffel = $\frac{1}{2}$ Tonne = $8121\frac{1}{2}$ Cubikzoll Dresdner Maass, als das gewöhnliche Handelsmaass besagten Brennmaterials, berechnet und dabei nach Ermittelung des Gewichtes und Nässegehaltes der untersuchten Kohlenarten bei ganz gleichmässig lufttrocknem Zustande folgende Resultate gefunden worden:

Benennung der Kohle.	Gewicht eines Scheffels lufttrockner Kohle.	Wassergehalt.	Aschengehalt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Summe der brennlichen Substanzen.
	Pfund.						
Braunkohlen:							
Schönfelder Braunkohle	160	38,0	10,0	79,3	6,5	26,2	112,0
Grosspriessner Pechkohle	180	36,0	9,0	91,8	6,9	36,3	135,0
Steinkohlen:							
A. Vom Oppelschachte.							
Schmiedekohle	180	13,5	12,5	124,0	8,8	21,2	154,0
Schieferkohle	190	14,4	18,1	124,7	9,0	23,[illegible]	157,5
Kalkkohle	200	15,2	30,6	123,7	8,8	21,[illegible]	154,2
B. Vom Döhlner Kunstschacht.							
Schmiedekohle	180	13,5	17,1	122,2	9,0	1[illegible],2	149,4
Schieferkohle	190	14,4	24,5	120,2	8,9	22,0	151,1
Kalkkohle	200	15,2	49,9	108,4	8,3	18,2	134,9

Hieraus ersieht man deutlicher, wie sich die Grosspriessner ɜchkohle den Steinkohlen nähert und daher einen höheren :ad von Heizkraft als die gewöhnlichen Braunkohlen haben uss.

Die verschiedenen Steinkohlen weichen im Gehalte an eigentlichem Brennstoff nicht bedeutend von einander ab, und da, wie bereits oben bemerkt, die chemische Zusammensetzung des letzteren in genannten Kohlensorten sich ziemlich gleich verhält, so wird das abweichende Verhalten bei der Anwendung zur Heizung u. s. w. hauptsächlich wohl nur durch den verschiedenen Gehalt an erdigen Theilen bedingt.

Besonders bemerkenswerth aber ist der beträchtliche Wassergehalt beider Braunkohlen.

Die Nässproben wurden mit vollkommen lufttrockenen Kohlen, welche bereits über 3 Monate lang in einem trocknen Kohlenschuppen gelegen hatten, angestellt. Das Trocknen selbst geschah bei einer mehrtägigen Ofenwärme von 80—90° C., in Folge dessen die Schönfelder Kohle noch 23—24, die Grosspriessner aber 19—20 Procent Feuchtigkeit verloren. Dabei zerfielen die Kohlen in kleine Stücke, wodurch zugleich eine Volumenverminderung eintrat, die man bereits auch bei längerem Lagern der fraglichen Kohlen in Magazinen mehrfach wahrgenommen hat.

Von den Aschen der mehrerwähnten Kohlensorten habe ich bis jetzt nur erst die der Braunkohlen näher untersucht und dabei die Asche der sogenannten Pechkohle folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

15,45 Schwefelsäure,		26,42 wasserfreies $\dot{Ca}\,\ddot{S}$,
13,52 Kohlensäure,		30,93 kohlensaurer Kalk,
45,60 Kalkerde,		17,22 Aetzkalk,
20,67 Eisenoxyd,	oder	20,67 Eisenoxyd,
1,23 Thonerde,		1,23 Thonerde,
1,67 Kali,		1,86 Natron,
1,86 Natron,		1,67 Kali,
100,00.		100,00.

Das Gewicht der Kohlensäure wurde übrigens nur aus dem Verluste, der sich bei der Analyse ergab, bestimmt.

Diese Aschen-Analyse lässt uns eine schwer zu vermeidende Fehlerquelle bei derartigen Analysen erkennen. Offenbar nämlich wird die Asche je nach der Temperatur beim Verbrennen der *Kohle* ungleiche Mengen von Kohlensäure zurückhalten, woraus

sich die kleinen Differenzen bei wiederholten Verbrennungen derselben Kohle erklären.

Bei Vergleichung der Asche der Schönfelder Kohle mit der der Priessner zeigte sich der wesentliche Unterschied, dass erstere keine Kohlensäure, dafür aber 35 Proc. Kieselsäure enthielt. Die übrigen Bestandtheile waren qualitativ dieselben.

XLVIII.

Ueber einige natürliche und künstliche Verbindungen der Phosphorsäure.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Die Salze der Phosphorsäure haben bekanntlich in neuerer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigt, insbesondere seit man durch Graham den Antheil kennen gelernt hat, welchen ein bestimmter Wassergehalt an ihrer Zusammensetzung nimmt. Aber diese Untersuchungen beschränken sich auf die Phosphate der Alkalien und der alkalischen Erden, deren Analyse mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. Anders verhält es sich jedoch mit denjenigen Salzen der Phosphorsäure, welche Talkerde, Thonerde und die Oxyde des Eisens zur Basis haben. Von diesen letzteren Verbindungen kommen mehrere in der Natur vor und bilden eine Reihe ausgezeichneter Mineralkörper, deren Analyse zum grossen Theil in eine frühere Periode der Wissenschaft fällt und daher alle die Unvollkommenheiten an sich trägt, welche der damalige Zustand der analytischen Mineralchemie mit sich brachte.

Man hat ganz allgemein angenommen, dass die durch Zersetzung von gewöhnlichem (sogenanntem neutralem) phosphorsaurem Natron mit Erd- und Metallsalzen entstehenden Niederschläge gleichfalls neutral seien, d. h. dass der Sauerstoff der Basis und Säure sich wie 2 : 5 verhalte. Nur vom Silbersalze wissen wir durch die Untersuchungen von Berzelius und Stromeyer, dass es 3 At. Silberoxyd enthält, wovon 1 Atom an die Stelle des basischen Wasseratoms in dem Natronsalze getreten ist,

wodurch natürlich 1 Atom der mit dem Silberoxyd zuvor verbundenen Säuren in Freiheit gesetzt wird.

Herr Rammelsberg hat gefunden, dass diess, der allgemeinen Annahme zuwider, auch bei anderen Metalloxyden, welche schwache Basen sind, insbesondere bei der Thonerde und dem Eisenoxyd stattfindet, und glaubt, dass auch viele der übrigen Metalloxyde sich eben so verhalten, was der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein muss.

Es giebt wenige Verbindungen, deren Analyse mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, als die der Phosphate von Talkerde, Thonerde und den Oxyden des Eisens, und es sind dieselben am grössten bei den hierher gehörigen Mineralien, weil sie gewöhnlich noch andere Bestandtheile enthalten. Diess und der Umstand, dass sie zum Theil zu den seltensten gehören, erklärt hinreichend die bis jetzt noch unvollkommene oder unsichere Kenntniss, welche wir von ihrer Zusammensetzung haben. Es sind der *Wagnerit*, der *Lazulith* und *Blauspath*, der *Amblygonit* und der *Vivianit*, deren Untersuchung im Zusammenhange mit den analogen künstlichen Verbindungen Herrn Rammelsberg länger als ein Jahr beschäftigt hat.

Der *Wagnerit*, oder wie ihn Herr Oberbergrath Fuchs jetzt nennt, der *Pleuroklas*, ist bekanntlich eine der grössten mineralogischen Seltenheiten, indem man ihn bisher nur in der Nähe von Werfen, südlich von Salzburg, gefunden hat. Im Jahre 1821 wurde er von Fuchs analysirt, welcher darin 41,73 p. C. Phosphorsäure, 46,66 p. C. Talkerde, 5 p. C. Eisenoxyd, 0,5 p. C. Manganoxyd und 6,5 p. C. Fluorwasserstoffsäure gefunden hat. Dieses Resultat lässt sich ungezwungen in keine Formel bringen, und da die analytische Methode einige Zweifel erregte, der Fluorgehalt überhaupt nur berechnet war, so erschien eine neue Untersuchung wünschenswerth, zu welcher Herr Bergrath Haidinger in Wien das Material überliess.

Das spec. Gewicht fand Herr Rammelsberg = 3,068. In drei auf verschiedene Art ausgeführten Analysen ergaben sich die Bestandtheile wenig abweichend von denen, welche der hochverdiente Analytiker vor 24 Jahren, selbst bei Anwendung eines minder vollkommenen Verfahrens gefunden hat. Aber für das *Fluor*

gab die directe Bestimmung einen um die Hälfte höheren Werth, nämlich 9,36 p. C., indem die letzte Analyse überhaupt:

Phosphorsäure	40,61
Talkerde	46,27
Eisenoxydul	4,59
Kalkerde	2,38
Fluor	9,36
	103,21

lieferte, wobei der Ueberschuss natürlich auf Rechnung eines Theils Sauerstoff der Talkerde kommt.

Hieraus folgt nun, dass der Wagnerit eine Verbindung von Fluormagnesium und phosphorsaurer Talkerde nach der einfachen Formel $Mg\,\bar{F}l + \dot{M}g_3\,\ddot{\bar{P}}$ ist.

In Bezug auf die künstlich darstellbare *phosphorsaure Talkerde* haben die Versuche gezeigt, dass das durch Fällung erhaltene Salz 2 At. Basis enthält und durch Kochen mit Wasser in freie Phosphorsäure und jene, 3 At. Talkerde enthaltende Verbindung zerfällt, was die frühern Angaben bestätigt.

Der *Lazulith* und der *Blauspath* waren von Klaproth bereits untersucht worden, allein im Jahre 1818 erwies Fuchs in dem Lazulith einen mehr als 40 p. C. betragenden Gehalt an Phosphorsäure, und bald darauf gab Brandes eine Analyse des steirischen Blauspaths, welcher darnach wasserfrei sein sollte. Herr Rammelsberg hat zu seinen Untersuchungen den dunkelblauen Lazulith von der Fischbacher Alpe und hellgefärbten Blauspath von Krieglach benutzt, und 5 Analysen des ersten, so wie 3 von dem letzten haben das Resultat gegeben, dass beide Mineralien eine Verbindung von phosphorsaurer Talkerde, phosphorsaurer Thonerde und Wasser sind, in welcher sich die Sauerstoffmengen der Talkerde, der Thonerde, der Phosphorsäure und des Wassers wie 6 : 12 : 25 : 6 verhalten, so dass man die Formel $2\,\dot{M}g_3\,\ddot{\bar{P}} + \dddot{A}l_4\,\ddot{\bar{P}}_3 + 6\,\dot{H}$ construiren kann, welche einen Wagnerit und einen Wawellit, beide im fluorfreien Zustande, in sich schliesst. In beiden Mineralien ist aber ein Theil der Talkerde durch Eisenoxydul ersetzt, am meisten im Lazulith, der davon seine dunkle Färbung erhalten hat.

Der *Amblygonit*, gleichfalls eins der seltensten Mineralien, *nur im Granite Sachsens* bisher sparsam aufgefunden, ist vor etwa

zwanzig Jahren von Berzelius untersucht worden, welcher darin *Thonerde*, *Phosphorsäure*, *Fluor* und etwa 11 p. C. *Lithion* fand, ohne, wegen Mangel an Material, eine nähere Untersuchung vorzunehmen. Plattner hat später aus dem Löthrohrverhalten des Amblygonits die Anwesenheit von *Natron* nachgewiesen, und man kann auch noch das *Kali* als Bestandtheil dieser merkwürdigen Verbindung angeben. Die Analyse desselben ist als ein Problem für die Mineralchemie zu betrachten. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist Herr Rammelsberg zu einer Methode gelangt, welche befriedigende, wenn auch nicht ganz scharfe Resultate geliefert hat. Diesen zufolge giebt der Amblygonit: 48 p. C. Phosphorsäure, 36,2 bis 38,4 p. C. Thonerde, 6,3 — 7 p. C. Lithion, 3,3 — 5,5 p. C. Natron, 0,4 p. C. Kali und 8,11 p. C. Fluor.

Eine nähere Berechnung der Zahlen führt zu dem Ergebniss, dass das Mineral aus einem Doppelphosphat von Thonerde und den Alkalien, verbunden mit einem Doppelfluorür von Aluminium und den Alkalimetallen besteht, der Formel

$$\left\{ \begin{array}{c} \dot{R}_5 \, \dddot{P}_3 + \dddot{Al}_5 \, \dddot{P}_3 \\ R\,Fl + Al\,Fl_3 \end{array} \right\}$$

entsprechend, welche nur ganz einfache Verhältnisse, von 1 : 1 und 1 : 3 in den elektro-negativen Bestandtheilen in sich schliesst. Das hier angenommene Thonerdephosphat kann man aus der Auflösung des Amblygonits in Schwefelsäure durch Ammoniak niederschlagen.

Berzelius hat gefunden, dass, wenn man zu einer Auflösung von phosphorsaurer Thonerde in Kali Chlorlithium setzt, sich ein *phosphorsaures Thonerde-Lithion* niederschlägt. Herr Rammelsberg hat die Zusammensetzung dieses Niederschlags durch $2\,\dot{Li}_3\,\dddot{P} + \dddot{Al}_6\,\dddot{P} + 30\,\dot{H}$ ausdrückbar gefunden.

Der in einer *Alaun*auflösung durch *phosphorsaures Natron* hervorgebrachte Niederschlag, welchen man bisher dem Natronsalze entsprechend zusammengesetzt glaubte, ist $\dddot{Al}\,\dddot{P}$, mit einem sehr schwer zu bestimmenden Wassergehalt, der in den einzelnen Versuchen zwischen 6 und 9 At. schwankt. Löst man ihn in einer Säure auf, so fällt auf Zusatz von Ammoniak eine phosphorsaure Thonerde nieder, in welcher sich der Sauerstoff von Basis und Säure wie 4 : 5 verhält. Die Substanz ist also $\dddot{Al}_4\,\dddot{P}_3$, in Verbin-

dung mit 18 At. Wasser, sie macht einen Hauptbestandtheil im Wawellit, gleichwie im Lazulith aus, und bei ihrer Entstehung ist aus dem ursprünglichen Salze $\frac{1}{4}$ der Säuremenge abgeschieden worden.

Der *Vivianit* ist von Laugier, Vogel, Stromeyer, Thomson und Segeth untersucht worden, aber alle Analysen weichen mehr oder weniger von einander ab und können schon deswegen nicht richtig sein, weil sie das Eisen des Minerals als *Oxydul* angeben, während doch ein einfacher Versuch hinreicht, um die Gegenwart beider Oxyde des Eisens nachzuweisen. Herrn Rammelsberg's Versuche sind mit dem bekannten Vivianit von Bodenmais und einer nicht so gut krystallisirten Abänderung von den Mullica-Hügeln im Staate New-York, welche Thomson unnöthiger Weise Mullicit genannt hat, angestellt worden. Beide sind gleich zusammengesetzt, und zwar so, dass sich der Sauerstoff von Eisenoxyd, Eisenoxydul, Phosphorsäure und Wasser wie 9 : 18 : 40 : 56 verhält, welches sich in der Formel

$$6(\dot{F}e_3\ddot{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}) + (\ddot{\bar{F}}e_3\ddot{\bar{P}}_2 + 8\dot{\bar{H}})$$

wiederfindet, die in der künstlich darstellbaren Verbindung ihre Stütze erhält*).

Der Vivianit ist aber isomorph mit der *Kobaltblüthe*, deren Zusammensetzung mit hinlänglicher Sicherheit als $\dot{C}o_3\ddot{\bar{A}}s + 8\dot{\bar{H}}$ betrachtet werden darf. Darnach muss man annehmen, er sei ursprünglich gleichfalls $\dot{F}e_3\ddot{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}$, und in der That hat man beobachtet, dass die Krystalle ursprünglich farblos sind, an der Luft aber blau werden, gerade so, wie diess an dem künstlich dargestellten Salze der Fall ist. Der Vorgang bei der Oxydation des Eisenoxydulphosphats ist aber, wie die Formel zeigt, ganz einfach der, dass 2 At. des Salzes die Hälfte des Wassers gegen 3 Atome Sauerstoff austauschen.

Wenn man ein *Eisenoxydulsalz* durch *phosphorsaures Natron* fällt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher an der Luft blau wird und getrocknet der sogenannten *Blaueisenerde* gleicht. Da bei seiner Entstehung die Flüssigkeit trotz des alkalisch reagirenden Fällungsmittels deutlich sauer wird, so muss er

*) Mit Rücksicht auf letztere ist der Vivianit vielleicht, wie Berzelius es passender findet:

$$4(\dot{F}e_3\ddot{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}) + [2(\dot{F}e_3\ddot{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}) + \ddot{\bar{F}}e_3\ddot{\bar{P}}_2 + 8\dot{\bar{H}}].$$

nicht 2, sondern 3 At. Basis enthalten, d. h. $\dot{F}e_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ sein, welches an der Luft sich in ein Oxydoxydul-Doppelsalz umwandelt, worin das beim Vivianit erwähnte Sauerstoffverhältniss = 9 : 6 : 20 : 24 ist, und das durch die analoge Formel

$$2\,(\dot{F}e_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 8\,\dot{\bar{H}}) + \dddot{\bar{F}}e_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_2 + 8\,\dot{\bar{H}})$$

bezeichnet werden muss. Der ganze Unterschied vom Vivianit besteht darin, dass dieser letztere dreimal so viel Oxydulsalz enthält.

Phosphorsaures Eisenoxyd, aus neutralen Eisenoxydauflösungen durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen, ist analog dem Thonerdesalz, $= \dddot{\bar{F}}e \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, in Verbindung mit 4 oder 5 At. Wasser. Man erhält es gleichfalls, wenn eine mit wenig phosphorsaurem Natron vermischte Eisenvitriolauflösung der Luft ausgesetzt wird. Durch Auflösung in einer Säure und Fällung durch Ammoniak entsteht, gleichwie bei der Thonerde, ein basischeres Salz von brauner Farbe, worin der Sauerstoff von Basis und Säure wie 9 : 10 ist, der Formel $\dddot{\bar{F}}e_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_2 + 16\,\dot{\bar{H}}$ entsprechend. Es ist diess der eine Bestandtheil des Vivianits und der zuvor beschriebenen Verbindung, und bei seiner Entstehung giebt das ursprüngliche Salz $\frac{1}{3}$ der Säure ab. Behandelt man beide Salze mit Kalihydrat, so entsteht daraus eine noch basischere braune Verbindung $\dddot{\bar{F}}e_{15} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, worin das Sauerstoffverhältniss wie 9 : 1 ist.

XLIX.

Ueber die Verkupferung des Eisens und Zinks *ohne* Anwendung von Cyankalium.

Von

Dr. **L. Elsner** und Uhrmacher **D. Philipp.**

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 6. Lieferung. 1844.)

Gegenstände, aus Eisen und Zink gefertigt, lassen sich bekanntlich mittelst einer Auflösung von Cyankupfer in Cyankalium allen Anforderungen gemäss verkupfern und auf diese Weise vor den oxydirenden Einflüssen der feuchten Atmosphäre schützen; allein die Anwendung von Cyankalium führt mehrere Uebelstände *mit sich*, welche es sehr wünschenswerth machen, dieses Präpa-

rat wo möglich durch ein anderes ersetzen zu können. Diese Uebelstände sind folgende:

Das Cyankalium ist ein *höchst giftiges* Präparat, es ist leicht durch den Einfluss der feuchten Atmosphäre zersetzbar, es entwickelt sich immerfort Blausäure und kohlensaures Kali bildet sich; eben so ist der Geruch nach Ammoniak bei einem länger aufbewahrten Cyankalium durchaus nicht zu verkennen, ja es kommt mitunter schon ganz in kohlensaures Kali umgewandelt vor. Es ist nicht an allen Orten leicht zu beschaffen und noch viel weniger von jedem in praktisch chemischen Arbeiten nicht geübten Arbeiter leicht darzustellen; ausserdem ist auch der Preis desselben in den Preiscouranten von 1844 zu 6 Sgr. für die Unze (2 Loth) notirt. Dieser hohe Preis macht es fast unmöglich, grössere Gegenstände von Eisen oder Zink mit der genannten Verkupferungs-Flüssigkeit zu verkupfern.

Nachdem wir uns längere Zeit unausgesetzt mit Versuchen beschäftigt haben, um chemische Präparate aufzufinden, welche das Cyankalium zu ersetzen im Stande wären, ohne jedoch die Uebelstände mit sich zu führen, welche jenes Präparat, nicht zu seinem Vortheil für dessen praktische Anwendung, bezeichnen, ist es uns endlich gelungen, Präparate aufzufinden, welche allen Anforderungen entsprechen.

Hier muss bemerkt werden, dass wir uns anfänglich, jeder für sich, mit demselben Gegenstande beschäftigt haben und dass wir erst alsdann den Entschluss fassten, die Resultate unserer Arbeiten gemeinschaftlich der Oeffentlichkeit zu übergeben, als wir nach gegenseitiger Besprechung fanden, dass jeder von uns auch fast ganz denselben Weg der Versuche eingeschlagen und auch fast ganz übereinstimmende Resultate erhalten hatte.

Es giebt mehrere Präparate, welche zur Verkupferung des Eisens angewandt werden können; dagegen wurde nur ein einziges zur Verkupferung des Zinks brauchbar gefunden, welches jedoch auch zur Verkupferung des Eisens anwendbar ist. Auch ist es bei den von uns eingeschlagenen Methoden nicht nothwendig, die Verkupferungsflüssigkeiten vorher besonders darzustellen, indem ihre Bereitung durch denselben galvanischen Strom, welcher die Ausscheidung des Kupfers auf die zu verkupfernden Gegenstände bedingt, gleichzeitig bewirkt wird.

Da die Verkupferung der beiden Metalle (Eisen und Zink) verschiedenen Bedingungen unterworfen ist, so soll von jedem derselben besonders die Rede sein.

A. Die Verkupferung des *Eisens* (Guss- und Stabeisen) gelingt eben so gut, wie mittelst Cyankalium, auch mit nachstehenden Präparaten:

1) Mit Chlorkalium, Chlornatrium (Kochsalz), selbst mit Chlorcalcium (salzsaurem Kalk) unter Zusatz von freier Aetzammoniak-Flüssigkeit (Salmiakgeist).
2) Mit einer Mischung aus Kupfervitriol-Lösung, Kochsalz und freiem Ammoniak.
3) Mit neutralem weinsteinsaurem Kali (*Kali tartaricum*), dessen Lösung in Wasser durch freies kohlensaures Kali alkalisch gemacht worden ist.

B. Die Verkupferung des *Zinks* gelingt vorzugsweise nur gut mit einer alkalisch reagirenden Auflösung von neutralem weinsteinsaurem Kali. Obgleich auch mittelst der unter *A* angeführten Präparate die Verkupferung des Zinks ausführbar ist, so liefert doch keins so günstige Resultate, indem die Farbe der Verkupferung zu braun ausfällt und die verkupferten Gegenstände sehr leicht weisse Flecke erhalten, welches bei Anwendung von weinsteinsaurem Kali nicht der Fall ist, wie noch besonders weiter unten mitgetheilt werden soll.

Alle so eben genannten Präparate sind aber *keine Gifte*, also ohne jede Gefahr anzuwenden und ohne ängstliche Sorge vor gefährlichem Missbrauch aufzubewahren; sie sind an allen Orten leicht zu erhalten und leicht darzustellen; sie verderben nicht unter dem Einfluss einer feuchten Atmosphäre, und ihr Kostenpreis, im Vergleich zu dem des Cyankaliums, ist ein sehr geringer; sie besitzen demnach insgesammt Vorzüge, welche dem Cyankalium abgehen, und da mittelst derselben sich eine eben so gute Verkupferung erzielen lässt, ist ihre Anwendung statt des oft genannten Salzes von grossem Werthe für diesen Theil der chemischen Technik.

Zur Erregung der galvanischen Thätigkeit, des elektrischen Stromes, haben wir für alle Fälle die constante Daniell'sche Batterie angewandt; wir haben die Versuche absichtlich mit diesem Apparate angestellt, weil derselbe überall leicht dargestellt

werden kann., was mit der Grove'schen Zink-Platin- und der Bunsen'schen Zink-Kohlen-Batterie durchaus nicht der Fall ist und auch nicht sein kann.

Das specielle Verfahren bei der Verkupferung der beiden genannten Metalle ist nun folgendes.

A. Ueber die Verkupferung des Eisens. Mit den Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium und neutralem weinsteinsaurem Kali *) gelingt die Verkupferung der vorher gut gereinigten Gegenstände allen Anforderungen gemäss (geschwärzte Objecte müssen vorher geglüht und hierauf mit Sand gereinigt werden), wenn nur besonders ein Umstand berücksichtigt wird, dessen sogleich genauer Erwähnung geschehen soll.

Man nimmt so viel Regenwasser, oder aufgekochtes und hierauf filtrirtes Flusswasser, dass der zu verkupfernde Gegenstand gänzlich von demselben bedeckt werde; hierauf nimmt man den Gegenstand wieder heraus und löst in dem Wasser so viel von einem der genannten Präparate auf, dass etwa auf acht bis zwölf Theile Wasser ein Theil festes Salz komme, und filtrirt die Auflösung. Diese wird nun in ein passendes Gefäss von Steinzeug oder eine gusseiserne, emaillirte Schale gegossen. In diese Lösung werden nun die kupfernen Leitungsdrähte vom Zinkpol sowohl wie vom Kupferpol des galvanischen Apparates hineingeleitet. Bei der Anwendung von Chlorkalium, Kochsalz, Chlorcalcium setzt man der Lösung freies Ammoniak hinzu, bei weinsteinsaurem Kali kann etwas kohlensaures Kali hinzugesetzt werden. An das Ende des Kupferpoldrahtes wird ein dünn ausgewalztes Stück Kupferblech befestigt; an den vom Zinkpol herkommenden Kupferdraht wird der zu verkupfernde Gegenstand befestigt; das Kupferblech muss zum Theil in die Flüssigkeit eintauchen, eben so muss der Gegenstand von der Lösung gänzlich bedeckt sein. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man, dass die vorher völlig farblose Flüssigkeit sich mehr und mehr blau färbt, indem sich an dem positiven Drahtende das Kupferblech auflöst, eben so dass der Gegenstand anfängt, sich mit einer dünnen und

*) Die Darstellung der von uns in Anwendung gebrachten Präparate ist so einfach und leicht, dass dieselbe aus jedem Lehrbuche der Chemie entnommen werden kann; es ist daher ihre Bereitungsweise nicht weiter angeführt worden. Der Preis des neutralen weinsteinsauren Kali's ist 15 Sgr. das Pfund.

zarten, blanken Kupferhaut zu überziehen; das Kupferblech wird sehr rasch förmlich zerfressen und man hat nur Sorge zu tragen, das sich bildende hellgrüne basische Kupfersalz, welches sich an das Kupferblech absetzt, durch Abspülen mit wenig Aetzammoniak mitunter zu entfernen, damit stets die blanke Kupferfläche mit der Zersetzungs-Flüssigkeit in Berührung bleibe. Es ist am besten und sichersten, bei gewöhnlich mittlerer Temperatur (etwa bei 15 bis 20° Cels.) zu operiren und die Flüssigkeit nicht zu erwärmen; es wird zwar hierdurch die Operation befördert, jedoch keine so reine und fest adhärirende Verkupferung erhalten. Je dicker die Ablagerung des Kupferniederschlages auf dem Gegenstande wird, um so mehr und mehr *matt* wird auch die Farbe der Verkupferung; die matt ziegelrothe Farbe der Verkupferung, bei Anwendung von Chlormetallen, so wie die schöne, fast matt rosenrothe Farbe, bei Anwendung von weinsteinsaurem Kali, giebt einen Maassstab für das gute Gelingen der Operation und für die immer stärker werdende Schicht des sich ablagernden Kupfers. Bedecken sich Gegenstand sowohl wie Draht, an welchem derselbe befestigt ist, mit einem schmuzig-braunen Ueberzuge, so ist die Operation nicht in gehörigem Gange. Dieser Ueberzug lässt sich dann gewöhnlich schon mit dem Finger abwischen und ist in den meisten Fällen dadurch entstanden, dass ein für den zu verkupfernden Gegenstand verhältnissmässig zu *kräftig* wirkender galvanischer Strom erregt wird. Man muss in einem solchen Falle den Gegenstand aus der Flüssigkeit herausnehmen, mit Bürsten abputzen und hierauf wieder mit dem galvanischen Apparate verbinden, aber dahin zu wirken suchen, die Intensität der galvanischen Erregung so viel als möglich zu schwächen, da, wie uns viele Versuche überzeugt haben, das gute Gelingen der Operation eigentlich einzig und allein von einem verhältnissmässig *sehr schwachen* galvanischen Strome abhängig ist. Nie darf die elektrische Erregung so stark sein, dass sich Luftblasen (Wasserstoffgas) an dem Gegenstande und dem mit ihm verbundenen Drahte des galvanischen Elements sich entwickeln; findet eine solche Erscheinung statt, so muss man sogleich die Intensität des Stromes schwächen. Durch folgende Operationen gelingt dieses noch am schnellsten und leichtesten. Man entfernt das Kupferblech vom Kupferpoldraht und lässt blos das Ende dieses Drahtes in die *Flüssigkeit* eintauchen; man verdünnt die Zersetzungs-Flüssigkeit

mit vielem Wasser, die Kupfervitriol- und Kochsalzlösung in dem Daniell'schen Elemente oder Elementen, so wie überhaupt die Farbe der Verkupferung am schönsten ausfällt, wenn die Kupfervitriollösung in den Erregungszellen schon fast ganz farblos geworden, also beinahe alles Kupfer ausgefällt worden ist. In diesem Falle ist die Intensität der elektrischen Erregung nur sehr gering. Durch einen zu starken elektrischen Strom braun gewordene Gegenstände nehmen wieder eine reine Farbe an, wenn sie einige Zeit einem schwachen Strome in der mit vielem Wasser verdünnten Zersetzungsflüssigkeit ausgesetzt werden.

Die Verkupferungsflüssigkeit kann zu anderen Versuchen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Nachdem die Gegenstände mit einem hinreichend starken Kupferniederschlage bedeckt sind, werden sie aus der Flüssigkeit herausgenommen und zwischen Sägespänen, in warmer Luft, oder durch Eintauchen in kochendes Wasser und Verdunstenlassen des letzteren an der freien Luft, getrocknet; sie nehmen durch Bürsten reinen Glanz, mit dem Polirstahl eine glänzende Politur an und widerstehen alsdann bei einer starken Verkupferung den Einflüssen der Atmosphäre ganz gut. War jedoch die Oberfläche der zu verkupfernden Gegenstände nicht an allen Stellen ganz rein, so bilden sich später an dieser gelbe Rostflecke.

Die Farbe der Verkupferung mittelst der Chlormetalle, besonders mittelst Kochsalz, hat eine fast matt ziegelrothe, die mit weinsteinsaurem Kali dagegen eine matt rosenrothe Farbe. Bei Anwendung von weinsteinsaurem Kali ist eigentlich ein Zusatz von freiem Alkali nicht nöthig, indem durch die Bildung des Doppelsalzes aus weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Kupferoxyd schon an und für sich freies Alkali ausgeschieden wird, da ein Antheil der Weinsteinsäure des weinsteinsauren Kali's mit dem durch Wasserzersetzung erzeugten Kupferoxyde zu weinsteinsaurem Kupferoxyd sich verbindet, welches mit einem anderen unzersetzten Antheil des weinsteinsauren Kali's sich zu dem genannten Doppelsalz vereinigt, wobei aber nothwendig etwas Kali frei werden muss.

Ist die Auflösung der Chlorverbindungen nicht mit freiem Ammoniak versetzt worden, so werden die Gegenstände unter den oben bezeichneten Verhältnissen schwarz und nicht verkup-

fert. Dasselbe findet statt, wenn eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angewandt wird. Die Verkupferung beginnt jedoch sogleich, wenn der Auflösung Chlorkalium oder Chlornatrium hinzugesetzt wird; hieraus ergiebt sich also ohne Zweifel die Nothwendigkeit des Vorhandenseins eines der Chlormetalle.

Wenn man sich der unter *A.* 2) angeführten Kupferlösung bedienen will, so muss zu einer concentrirten Kupfervitriollösung so viel Kochsalzlösung hinzugesetzt werden, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine grüne übergegangen ist, d. h. bis sich Chlorkupfer gebildet hat. Zu dieser grünen Flüssigkeit wird nun so viel Aetzammoniak hinzugesetzt, bis die Farbe eine schön dunkelblaue geworden ist.

B. Ueber die Verkupferung des Zinks. Was im Allgemeinen über die Verkupferung des Eisens gesagt worden ist, gilt auch für die des Zinks, nur muss im Verhältniss des zu verkupfernden Gegenstandes der galvanische Strom noch schwächer als bei der Verkupferung des Eisens sein.

Für ein gutes Gelingen der Operation ist ausserdem noch erforderlich, dass die Oberfläche der Zinkguss-Gegenstände sehr rein sei, daher es am besten ist, die Objecte gleich nach ihrem Guss der Verkupferung zu unterziehen, oder die Oberfläche derselben mit Sand oder mit feinen Kratzbürsten zu reinigen. Eine Reinigung mit Säuren darf unter keiner Bedingung vorgenommen werden, weil alsdann die Gegenstände sich nie verkupfern, sondern nur schwarz werden. Ferner liefert nur die Auflösung des neutralen *weinsteinsauren Kali's* eine gute Verkupferung; die Chloralkalien geben eine dunkelbraune, später weissfleckig werdende Verkupferung.

Eben so wie beim Eisen kann die anfänglich concentrirt angewandte Salzlösung später bedeutend verdünnt werden. Aus allen angestellten Versuchen ging unzweifelhaft das Resultat hervor: dass ein Gelingen der Operation zum grossen Theil, ausser der erforderlichen Reinheit der Oberfläche der Zinkgegenstände, von einem verhältnissmässig sehr *schwachen* Strome abhängig ist. Nicht stark genug verkupferte Zinkgegenstände bekommen nach dem Trocknen sehr leicht weisse Flecke; auch die Reinheit des angewandten Zinks hat einen wesentlichen Einfluss auf die Entstehung einer guten Verkupferung, indem Zinkguss-Gegenstände, welche schon im Guss fleckige Stellen zeigen, niemals

eine gleichförmige Verkupferung zulassen; auch entstehen dann gewöhnlich an solchen Stellen später weisse Flecke, die durch keine Operation sich beseitigen lassen. Wurden sie auch durch scharfes Bürsten wirklich entfernt, so kommen sie doch immer auf's Neue wieder; sie haben ihren Grund in der fortdauernden Bildung von Zinkoxyd. Ist die Verkupferung gut ausgefallen, so verträgt dieselbe das stärkste Bürsten, ohne loszulassen, und nimmt eine sehr gute Politur an. — Reine Zinkguss-Gegenstände verkupfern sich schon durch blosses Einlegen in eine Auflösung von weinsteinsaurem Kali, jedoch ist der Ueberzug nur ein sehr dünner.

Sollen die verkupferten Gegenstände ein buntfarbig angelaufenes, brauner Bronze ähnliches Ansehen erhalten, so ist es nur nöthig, dieselben einige Zeit hindurch einer *sehr wenig* Schwefelwasserstoffgas haltigen Atmosphäre auszusetzen; sobald jedoch dieselben zu lange in einer solchen verbleiben, oder wenn zu viel Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, so nehmen sie ein völlig bleifarbiges Ansehen an; beide Ueberzüge haften übrigens so fest auf der Unterlage, dass sie selbst durch heftiges Reiben mit Leder und Bürsten sich nicht wieder entfernen lassen.

Durch die so eben mitgetheilten Resultate einer langen Reihe von einzelnen Versuchen ist demnach der Beweis geführt, dass auch ohne Cyankalium eine völlig genügende Verkupferung des Eisens und des Zinks auf galvanischem Wege erhalten werden kann, und zwar durch Anwendung solcher chemischer Präparate, welche die Vorzüge des Cyankaliums für den in Rede stehenden Fall, jedoch nicht dessen Nachtheile an sich haben. Aus diesem einfachen Grunde ist es nun auch möglich, die Verkupferung grösserer Gegenstände von Eisen und Zink auszuführen, was bei dem hohen Preise des Cyankaliums bisher kaum möglich war.

Als wir alle unsere Versuche schon beendigt hatten und schon zu den oben ausführlich beschriebenen Resultaten gekommen waren, fanden wir in Dingler's polyt. Journal, Bd. XCII. S. 184 und 279, dass auch Becquerel durch blosses Eintauchen in eine Lösung eines Doppelchlorids, aus Kupfer und Alkalimetallen bestehend, Metalle mit Kupfer überzogen habe; allein schon ein flüchtiger Vergleich des Verfahrens, welches Becquerel anwandte, mit demjenigen, welches eben von uns näher beschrieben worden ist, zeigt die Verschiedenheit beider Methoden; mit wein-

steinsaurem Kali hat übrigens, so viel uns bekannt ist, noch Niemand galvanische Verkupferungs-Versuche angestellt, welche, wie oben gezeigt worden ist, Resultate gaben, die vor der Anwendung der Doppelchloride unbestreitbare Vorzüge haben.

Ueber die galvanische Vergoldung, gleichfalls *ohne* Anwendung von Cyankalium, haben wir auch Versuche angestellt und schon ziemlich genügende Resultate erhalten, welche wir gleichfalls veröffentlichen werden, sobald wir alle dahin einschlagenden Versuche werden beendigt haben.

L.

Ueber die Darstellung eines allgemein brauchbaren Deckgrundes für galvanische Vergoldungen und Versilberungen.

Von

Dr. *L. Elsner.*

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 6. Lieferung. 1844.)

Bei der galvanischen Vergoldung silberner Gegenstände kommt sehr häufig der Fall vor, dass nur einzelne Partien vergoldet werden sollen, dagegen andere nicht; diejenigen Stellen, welche kein Gold annehmen sollen, müssen deshalb mit einem Ueberzuge (Deckgrund) bedeckt werden. Ein solcher Deckgrund muss aber folgende Eigenschaften besitzen: er muss sich leicht auf die feinsten Ausarbeitungen auftragen lassen; er muss schnell trocknen; die Ränder desselben müssen scharf bleiben; er darf selbst von der kochenden Vergoldungsflüssigkeit nicht angegriffen werden; muss nach beendigter Vergoldungs-Operation sich leicht wieder entfernen und endlich von jedem Praktiker sich ohne Schwierigkeit darstellen lassen.

Die mir bekannt gewordenen Deckgründe entsprechen aber den so eben angeführten Anforderungen nur mehr oder weniger; ein Deckgrund jedoch, welcher alle die oben bezeichneten guten *Eigenschaften* besitzt, wird also erhalten.

Man schmilzt *zwei* Theile Asphalt und *einen* Theil gepulverten Mastix bei gelinder Wärme unter Umrühren so lange, bis die Masse ein gleichförmiges Ansehen angenommen hat; dieselbe wird hierauf auf ein kaltes Kupferblech ausgegossen und kann ohne Veränderung, in Wachspapier eingewickelt, aufbewahrt werden. Sie hat im erkalteten Zustande ein schwarzes, glänzendes Ansehen und ist sehr spröde.

Soll nun mit diesem Deckgrunde gedeckt werden, so wird die erforderliche Menge bei gelinder Wärme in Terpentinöl (gewöhnlich Terpentin-Spiritus genannt) aufgelöst, so dass die Auflösung ziemlich eine Sirups-Consistenz erlangt; mit dieser Flüssigkeit werden nun mittelst eines feinen Pinsels diejenigen Partien des Gegenstandes überzogen, welche nicht vergoldet werden sollen.

Wird bei der Vergoldung mittelst Zinkcontact eine kochende Auflösung von Gold in Cyankalium angewandt, so ist es anzurathen, die Ablagerung des Deckgrundes durch wiederholtes Auftragen auf den vorhergehenden, aber getrockneten, Ueberzug zu verstärken. Nach erfolgter Vergoldung kann der Deckgrund durch schwaches Bürsten von der Oberfläche wieder entfernt werden, ohne dass es nothwendig ist, denselben mittelst Terpentinöl wieder aufzulösen, welches bei grösseren Gegenständen mitunter eine sehr unangenehme Operation ist.

Ich habe von Goldarbeitern mit diesem Deckgrunde Versuche anstellen lassen und sie haben mir insgesammt die Versicherung gegeben, dass derselbe *allen* Anforderungen der Praxis entspreche, dass er alle diejenigen Eigenschaften besitze, welche ein für alle Fälle anwendbarer Deckgrund haben muss, weshalb dessen allgemeine Verbreitung sehr zu wünschen sei; aus diesem Grunde habe ich nicht unterlassen wollen, die Vorschrift zu seiner Darstellung hiermit zu veröffentlichen.

LI.

Kartoffel-Malz-Bier.

Die wünschenswerthe Verbreitung des Gebrauchs des Kartoffel-Malz-Bieres wird durch die sehr verbesserte Fabrication dieses Getränkes nach und nach möglich werden. Auf der vorjährigen Berliner Industrie-Ausstellung befand sich eine Probe derselben, aus der Fabrik des Fräul. Friederike Bomhammel, welches nach dem Urtheile von Kennern von angenehmem Geschmack war. Die Verfertigerin theilt gegen ein mässiges Honorar ihr Verfahren mit. — Ein ausgezeichneter Landwirth, Hr. Prof. Siemens in Hohenheim, spricht sich im *Wochenblatt für Land- und Hauswirthschaft etc.*, 1845. No. 11, folgendermaassen aus:

Seit 30 Jahren wird die Anwendung der Kartoffeln oder deren Stärkemehl zum Bierbrauen empfohlen, und dennoch gewinnt diese Empfehlung kein Vertrauen, obwohl die Zweckmässigkeit und Wichtigkeit des Gegenstandes wiederholt nachgewiesen wurde. Namentlich geschah diess in neuester Zeit vom Prof. Balling in dessen Schrift: „Die Malz-Kartoffel-Stärkemehl-Bierbrauerei, oder Anleitung zur Anwendung von Kartoffelstärkemehl als Ersatz eines Theiles des Gerstenmalzes bei Biererzeugung. Prag, 1844."

Offenbar scheinen hier ausser den gewöhnlichen Schwierigkeiten, welche der Einführung einer jeden neuen Sache entgegen treten, noch andere Gründe die allgemeine Verbreitung zu hemmen. Zunächst gehört hierzu wohl die ungerechte Geringschätzung, welche den Kartoffeln und den daraus gewonnenen Producten noch so oft widerfährt, in welcher Beziehung man nur an das früher allgemein herrschende Vorurtheil gegen den Kartoffelbranntwein erinnern darf. Dann ist es hier aber auch wohl zum Theil die Unkenntniss der Gründe, wodurch die Kartoffeln fähig sind, wenigstens einen Theil des Getreides oder Malzes bei der Bierbereitung zu ersetzen, ohne die Güte des Bieres zu beeinträchtigen. Ferner tragen die gegebenen Vorschriften für den vorliegenden Zweck einen Theil der Schuld, dass sie bisher so wenig befolgt wurden, indem man nach den ältern derselben aus den Kartoffeln oder deren Stärkemehl mehr ein Surrogat für das *Bier*, *ein* gehopftes oder bitteres weinartiges Getränk erhält,

was nichts Einladendes haben kann. Die Versuche, durch das Stärkemehl der Kartoffeln oder durch diese selbst nur *einen Theil* des Malzes zu ersparen, finden aber wohl deshalb bis jetzt so wenig Nachahmung, weil sie dem praktischen Bierbrauer zu umständlich scheinen und ihn mehr oder weniger nöthigen, sein bisheriges Brauverfahren zu ändern. Bei den in der hiesigen Brauerei jährlich anzustellenden Versuchen wurde daher zur Bereitung des Kartoffel-Malz-Bieres ein Verfahren befolgt, welches, dem gewöhnlichen bairischen Brauverfahren sehr ähnlich, mit diesem namentlich die möglichste Beschleunigung des Maischprocesses gemein hat und deshalb wohl eher Eingang finden dürfte.

Dass aber ein Theil des Malzes durch Kartoffeln ohne Beeinträchtigung der Güte des daraus gewonnenen Bieres ersetzt werden kann, wird einleuchten, wenn man die Bestandtheile des Bieres, so wie die des Malzes und der Kartoffeln, woraus jene zu gewinnen sind, näher untersucht. Die Bestandtheile des Bieres sind ausser dem Wasser Gummi, Zucker, Alkohol, Kohlensäure, aufgelöster Kleber, die aus dem Hopfen gewonnenen aromatischen und bittern Substanzen, so wie einige andere eigenthümliche Stoffe, welche sich bei der Gährung der Würze und Zubereitung der verwandten Materialien erzeugen, wie z. B. das brenzliche Oel, welches beim Dörren des Malzes entsteht und dem Biere zum Theil *seine Eigenthümlichkeit ertheilt.* Die wesentlichen Bestandtheile des Bieres, Gummi, Zucker und Alkohol, werden aber allein aus dem Stärkemehl gewonnen, weshalb dieses als das Hauptmaterial zur Biererzeugung anzusehen ist.

Das rohe Getreide (Weizen und Gerste) enthält ausser der Hülse 50—60 Proc. Stärkemehl, 20—30 Proc. Kleber, etwas Gummi, Zucker und einige andere für die Bierfabrication nicht wesentliche Bestandtheile. Durch den Malzungsprocess (das Keimen oder Wachsen) erleidet der Kleber eine Veränderung, wodurch er theils als unauflöslicher Wurzelkeim ausgeschieden, theils zu einem in Wasser auflöslichen Körper, *Diastase*, umgewandelt wird, welcher die Eigenschaft besitzt, das Stärkemehl in Gummi und Zucker umzuändern, was bei einer Temperatur von 50—60° R. in kürzester Zeit, aber auch schon während des Keimens bei niedrigerer Temperatur um so mehr stattfindet, je regelmässiger dieser letztere Process geleitet oder ausgeführt wird. Bei der höheren Temperatur, welche man beim Maischen

des Brauprocesses anwendet, erzeugt sich aus dem Stärkemehl zunächst sogenanntes Dextringummi und aus diesem dann erst der Zucker, der durch die Gährung grösstentheils in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. Aber auch beim Dörren des gekeimten Getreides erleidet das bis dahin unzersetzt gebliebene Stärkemehl durch die höhere Temperatur eine Veränderung, wodurch es in sogenanntes Röstgummi umgewandelt wird, welches nach **Balling** keinen Zucker, also auch keinen Alkohol und keine Kohlensäure liefert, sondern das Bier vorzugsweise substanziös oder, wie man glaubt, nahrhaft macht.

Die Kartoffeln enthalten im Mittel 18 Proc. Stärkemehl, 4—5 Proc. Faser- oder Zellstoff und 4—5 Proc. in ihrem Safte auflösliche Theile, wie Eiweiss, Schleim, Salze und andere ihnen zum Theil eigenthümliche Stoffe, welchen sie hauptsächlich ihren besondern Geruch und Geschmack verdanken, die sich aber ihrer Auflöslichkeit wegen vollständig von den zerriebenen Kartoffeln trennen lassen. Der Faserstoff scheint aus verhärtetem Stärkemehl zu bestehen, und dieses zeigt im Wesentlichen ganz dieselben Eigenschaften als das Stärkemehl des Getreides, erleidet namentlich wie das des Malzes die Veränderung in Gummi und Zucker durch die Diastase, und zwar weit leichter als das des rohen oder ungemalzten Getreides.

Wenn sich nun aus dem Stärkemehl der Kartoffeln dieselben Stoffe erzeugen, wie aus dem Stärkemehl des Getreides und Malzes, so können auch die wesentlichen Bestandtheile des Bieres durch Kartoffeln oder deren Stärkemehl vermehrt und ein Theil des Malzes durch Kartoffeln ersetzt werden. Es handelt sich daher nur darum, wie viel Malz durch Kartoffeln zu ersetzen ist, ohne dem Biere seine Eigenthümlichkeit, welche es den übrigen Bestandtheilen des Malzes verdankt, zu rauben oder ohne diese zu seinem Nachtheil zu schmälern, und wie viel Kartoffeln dazu gehören, eine gewisse Menge Malz zu ersetzen. In ersterer Beziehung haben wir gesehen, dass der eigenthümliche Geschmack dem Biere hauptsächlich durch Stoffe ertheilt wird, welche sich beim Dörren des Malzes bilden, und die Erfahrung zeigt, dass wir im Stande sind, diese Stoffe in grösserer oder geringerer Menge zu erzeugen, je nachdem wir das Malz schwächer oder stärker erhitzen, wodurch sich dann auch mehr Röstgummi bildet, was nöthig ist, um nicht bei der Anwendung von

weniger Malz ein zu weinartiges Getränk zu erhalten. Nach den Angaben von Balling, welche in dieser Beziehung durch die hier angestellten Versuche bestätigt wurden, kann die Hälfte des anzuwendenden Malzes durch Kartoffeln oder dessen Stärkemehl ersetzt werden, ohne die Eigenthümlichkeit des Bieres so bemerkbar zu beeinträchtigen, dass es dadurch an Güte verliert.

In Beziehung der Ausgiebigkeit der Kartoffeln will Balling gefunden haben, dass 100 Pfd. lufttrockenes Stärkemehl sich eben so ausgiebig an nutzbaren Theilen für das Bier erweisen, als 150 Pfd. Gerstenmalz, oder dass durch 480 Pfd. Kartoffeln 100 Pfd. Gerstenmalz zu ersetzen seien, welches Verhältniss bei der Anwendung von Kartoffel-*Mehl* sich noch viel günstiger für die Kartoffeln zeige, indem dabei 320 Pfd. Kartoffeln 100 Pfd. Gerstenmalz ersetzen. Bei den hier angestellten Versuchen wurden aus 2 Simri Kartoffeln à 50 Pfd. beinahe so viel Bierextract gewonnen, als aus 1 Simri Gerstenmalz à 25 Pfd.

Das bisher Angeführte begründet nun auch die Wichtigkeit der neuen Anwendung in ökonomischer und staatswirthschaftlicher Beziehung. Denn nehmen wir an, dass gegenwärtig in Würtemberg allein jährlich mindestens 300,000 Scheffel Gerste zur Bierbrauerei verwandt werden, so erfordern diese, wenn man auf dem Morgen durchschnittlich 5 Scheffel erntet, 60,000 Morgen Ackerfläche. Würde aber die Hälfte des Malzes oder der dazu verwandten Gerste durch 480,000 Scheffel à 5 Simri Kartoffeln ersetzt, so wären hierzu nur etwa 8000 Morgen Land erforderlich und es könnten also über 20,000 Morgen für andere Culturen verwandt werden, was die Sache doch wohl so wichtig erscheinen lässt, dass man ihr eine grössere Beachtung schenken sollte, als diess bis jetzt der Fall ist.

Ob es zweckmässiger sei, reines Stärkemehl oder Kartoffelmehl oder die Kartoffeln in Substanz anzuwenden, darüber ist man nicht einig. Früher glaubte man nur Ersteres benutzen zu können; in der erwähnten Schrift von Balling empfiehlt dieser aber auch die Anwendung des Kartoffelmehls, wozu die Kartoffeln zuvor in Scheiben geschnitten, mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, ausgelaugt, dann getrocknet und gemahlen werden, auf welche Weise das sämmtliche Stärkemehl und selbst die stärkemehlartige Faser der Kartoffeln zur Benutzung kommt. Balling tadelt das von einem Herrn Fischer zuerst

vorgeschlagene Verfahren, die Kartoffeln zu reiben, den gewonnenen Brei mit Wasser auszulaugen und diesen dann ohne weiteres zu benutzen.

Ich habe hier die verschiedenen Methoden versucht und muss mich für die letztere aussprechen, weil sie die einfachere ist und ein ganz rein schmeckendes Product liefert. Bei der Gewinnung des reinen Stärkemehls bleibt fast der vierte Theil in den Kartoffeln zurück, die Darstellung des Kartoffelmehls aber ist weit umständlicher, als es von solchen, die es nicht in grössern Quantitäten gewonnen haben, angegeben wird, namentlich was das Trocknen der ausgelaugten Schnitte betrifft. Auch wird wohl das Kartoffelmehl durch's Trocknen eben so gut weniger auflöslich werden, wie diess beim getrockneten Stärkemehl der Fall ist, was, wie Balling gleichfalls bemerkt, weniger schnell durch die Diastase des Malzes zersetzt wird. Das Reiben der gereinigten Kartoffeln lässt sich aber sehr leicht mit einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie zum Zerreiben der Rüben in den Zuckerfabriken angewandt wird, ausführen. Da der Faserstoff der Kartoffeln nicht so hart ist wie bei den Rüben, und hier das feinere Zerreiben durch Zuleitung von Wasser noch erleichtert werden kann, so lassen sich mit demselben Kraftaufwande fast doppelt so viel Kartoffeln als Rüben verarbeiten, was es möglich macht, für einen kleinern Bierbrauereibetrieb, wenn dieser nicht mehr als täglich 30—40 Centner (= 60—80 Simri) Kartoffeln bedarf, diese durch die Kraft von 3—4 Arbeitern zu reiben, wozu eine Vorrichtung erforderlich ist, die sich für 250 fl. herstellen lässt.

Das Auslaugen des Breies wird vollständig erreicht, wenn man denselben in flache Zuber oder Bottige füllt, die unterhalb mit einem Siebboden versehen sind, auf welchem eine dünne Lage Roggenstroh ausgebreitet wurde. Nach dem Anfüllen des Bottigs öffnet man dann den Hahn zum Ablassen des beim Reiben angewandten und in den Kartoffeln enthaltenen Wassers. Sobald diess vollständig abgeflossen ist, lockert man den trockenen Brei mit den Händen auf und übergiesst ihn mit frischem Wasser, was dann nach kurzer Zeit wieder abgelassen werden kann. Nach dem Abfliessen des zweiten Wassers wiederholt man das Auflockern oder Wenden des Breies, was nöthig ist, um das Abfliessen des Wassers zu befördern. Nach dreimaligem Aussüssen

wird das Wasser ungefärbt ablaufen, was als Beweis dient, dass das sämmtliche unangenehm schmeckende Fruchtwasser der Kartoffeln entfernt ist. Am zweiten Tage nach dem Reiben kann der Brei benutzt werden, was hier auf folgende Weise ausgeführt wird.

Zur Gewinnung von 3 würtemb. Eimern (à 256 Berliner Quart) Bier von gewöhnlicher Stärke oder einer Würze von 12 p. C. werden verwendet: 200 Pfund oder 8 Simri Gerstenmalz und 800 Pfund oder 16 Simri Kartoffeln. Von dem Malze muss die eine Hälfte schwach, die andere aber stark gedörrt sein, so dass diese den eigenthümlichen Malzgeruch in höherem Grade als gewöhnlich besitzt. Beim Beginn des Brauprocesses werden zunächst in dem Braukessel 4 Eimer Wasser bis auf 60° R. erwärmt und davon die Hälfte in den Maischbottig geschöpft, das in dem Kessel Zurückbleibende aber mit kaltem Wasser bis auf 50° abgekühlt. Hierauf wird das schwach gedörrte Malz (die Hälfte des Ganzen) und nach diesem der Kartoffelbrei mit dem Wasser im Kessel gut vermischt, wodurch sich dessen Temperatur auf einige 30° R. vermindert. Sie wird durch schwaches Feuer innerhalb einer Stunde auf 50° erhöht, wobei die Masse in der Pfanne aber fortwährend fleissig umzurühren ist. Die langsame Steigerung der Temperatur scheint wesentlich zur vollständigen Zersetzung des Stärkemehls beizutragen, so dass die Zuckerbildung bei der weiteren Erhitzung bis auf 60 Grade, wozu etwa ½ Stunde erforderlich ist, vollendet sein wird, was durch verdünnte Jodlösung leicht zu prüfen ist, worauf dann das Feuer verstärkt wird und die Maische im Kessel zum Sieden kommt. Erscheint die Flüssigkeit zwischen den Trebern und Kartoffelfasern schön hell, so kann man sie in den Maischbottig überschöpfen, wo sie mit der andern Hälfte Wasser und der noch anzuwendenden stärker gedörrten Malzschrotmenge vermischt wird. Hierzu giebt man das Schrot ½ Stunde vor dem Ueberschöpfen der Dickmaische in das Wasser, dessen Temperatur inzwischen auf einige 30° R. gesunken ist. Diess kann aber nur da geschehen, wo man im Besitz eines sehr guten Seihbodens ist, durch welchen keine Mehltheile unter denselben gelangen können, was bei der gewöhnlichen Einrichtung meist der Fall ist und es deshalb nöthig macht, das Malzschrot erst dann zuzugeben, wenn die Dickmaische übergeschöpft wird. Mit diesem Schrote kann man auch, um dem Bier eine dunklere

Farbe zu ertheilen, auf das oben angegebene Quantum 2—3 Pfund Farbmalz zusetzen, das aber nicht zu stark geröstet werden darf, weil das Bier sonst davon einen unangenehmen Geschmack erhält. Die Masse soll nach dem Ueberschöpfen der siedenden Maische und fleissigem Aufmaischen eine Temperatur von 50° R. besitzen. Nach dem Aufmaischen, was wenigstens eine halbe Stunde fortgesetzt werden muss, bleibt die Masse nur kurze Zeit in Ruhe, worauf man die Lautermaische ablässt. Diese wird in der Pfanne möglichst schnell bis zum Sieden erhitzt und nach dem Abschäumen durch den Pfaffen in den Maischbottig zurückgegeben, wo sie auf's Neue mit dem Schrote anhaltend aufgemaischt wird, damit die feinen unaufgelösten Schrottheile und Stärkemehltegumente (die Hülsen der Stärkemehlkörnchen) von den gröbern Hülsen und Fasern vollständig abgespült werden und sich nach dem Maischen oberhalb der letztern rein ablagern, was zur Gewinnung einer hellen Würze wesentlich erforderlich ist. Die Maische, welche nun eine Temperatur von 60° R. besitzen soll, bleibt dann 1—1½ Stunden ruhig stehen, während welcher Zeit im Kessel gegen 2 Eimer frisches Wasser zum Sieden gebracht werden, die später zum Absüssen des Rückstandes oder der Trebern im Maischbottig und zum Ausbrühen der Gefässe und Kühle benutzt werden. Beim Ablassen der Würze wird das zuerst Abfliessende, so lange es noch trüb ist, in den Maischbottig zurückgegeben, damit nur eine helle Würze zum Sieden kommt. Diese erscheint zwar nicht so schön, wie bei einer reinen Malzwürze, was wohl durch den Mangel an Röstgummi verursacht wird, aber dennoch bekommt man später ein schönes helles Bier. Nachdem die Würze von den Trebern abgelaufen ist, wird der Oberteig oder die schlammige Masse, welche sich auf den Trebern abgelagert hat, abgenommen und letztere dann mit 100—120 Maass heissem Wasser übergossen, wodurch sie vollständig ausgesüsst werden.

Man bringt die gewonnene Würze sofort zum Sieden und entfernt die sich dabei noch absondernden Schaumtheile, was durch das Nachfüllen der nach und nach noch abfliessenden Würze erleichtert wird. Ist die sämmtliche Würze im Kessel beisammen und scheiden sich daraus keine Verunreinigungen weiter ab, so wird der Hopfen zugesetzt, wovon man auf den Eimer Bier 2—3 Pfund rechnet. Mit dem Hopfen kocht man die Würze noch 1—

$1\frac{1}{2}$ Stunden, worauf sie zur Abkühlung kommt. In der weiteren Behandlung finden keine besonderen Abweichungen statt.

Bis jetzt wurde hier die Würze nur mit Unterhefe in Gährung gebracht. Nach 6—8 Tagen kam das Bier zum Fassen, obgleich es dann noch nicht so klar erschien, wie diess bei reinem Malzbier verlangt wird; bei einem späteren Fassen erfolgt aber die Nachgährung zu schwach und das Bier wird weniger hell. Die grössere Menge Hefe, welche mit dem trübe gefassten Biere in die Lagerfässer kommt, macht ein vorsichtigeres Abzapfen des Biers nöthig. Dessenungeachtet zeigt sich das Kartoffelmalzbier weit haltbarer als das reine Malzbier, denn im letzten Sommer wurde dasselbe hier in einem Keller aufbewahrt, welcher zugleich zur Aufbewahrung des Branntweins diente und fast täglich längere Zeit geöffnet blieb, und dennoch hielt sich das Bier vom Februar bis Juni ganz gut.

Von den Bierverständigen, welchen durch geübten Genuss über die Güte desselben ein Urtheil zusteht, wurde getadelt, dass es zu süss und mehr wie ein Weissbier aus Weizen schmecke, was denen, welche das Bier mehr des Genusses und des Zeitvertreibes wegen trinken, nicht mundet, weil man bekanntlich von einem süssen Bier nicht so viel consumiren kann, wie von einem weniger süssen trockenen Bier. Dieser Tadel, der dadurch entsteht, dass in dem Kartoffelmalzbier aus Mangel an aufgelöstem Kleber die Vergährung oder Zersetzung des Zuckers gehemmt wird, lässt sich nach der Angabe von Balling durch einen geringen Zusatz von Weizenschrot beim Maischen beseitigen.

Ueber die pecuniären Vortheile dieser wichtigen Verwendung der Kartoffeln braucht wohl nichts erwähnt zu werden, da gezeigt wurde, dass 4 Gewichtstheile Kartoffeln hinreichen, 1 Gewichtstheil Malz zu ersetzen, wonach ein Jeder den zu erwartenden Gewinn leicht berechnen kann.

LII.

Bemerkungen über eine Notiz des Hrn. Prof. Fischer.

Von

C. F. Schönbein.

Indem ich mir vorbehalte, bei einem andern Anlasse die Bemerkungen umständlicher zu würdigen, welche Herr Fischer über meine, das Ozon betreffenden Untersuchungen geäussert hat, will ich für jetzt nur eine Angabe besprechen, welche der Breslauer Gelehrte in einem der letzten Hefte des Journals für praktische Chemie mitgetheilt hat. Ich thue diess vorzugsweise deshalb, um Chemiker, die etwa meine Versuche über das Ozon wiederholen wollen, auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher leicht zu falschen Schlüssen veranlassen kann und welcher in der That Hrn. Fischer zu irrthümlichen Annahmen geführt hat. Derselbe versichert nämlich, dass alle wässerige Säuren einen mit Jodkaliumlösung getränkten Papierstreifen bräunen, mit andern Worten, aus Jodkalium Jod abtrennen. Da meine vielfachen Erfahrungen mit dieser Angabe geradezu im Widerspruch stehen, so habe ich allen Grund anzunehmen, dass Herr Fischer seine Versuche mit Jodkalium angestellt hat, das nicht völlig frei von jodsaurem Kali war. Fügt man ganz chemisch reinem Jodkalium auch nur Spuren entweder von jodsaurem, oder bromsaurem, oder chlorsaurem Kali bei, so wird der mit einem solchen Gemenge versetzte Stärkekleister von jeder Säure gebläut werden und kann wie blaues Lakmuspapier schon sehr geringe Spuren derselben bemerklich machen. Der Grund hiervon ist auch so leicht einzusehen, dass es überflüssig erscheint, denselben näher zu bezeichnen. In einer Notiz, die ich kürzlich über das Jodkalium in diesem Journal mittheilte, habe ich bemerkt, dass viele Sorten von Jodkalium, die für chemisch rein gelten, es in der Wirklichkeit nicht sind, d. h. noch kleine Mengen von jodsaurem Kali enthalten. Selbst Jodkalium, von Jodat völlig frei, reagirt, nachdem es nur kurze Zeit an der Luft im feurigen Flusse gewesen, wie ein solches, das jodsaures Kali enthält. Jodkalium, dargestellt aus Jodeisen oder Jodzink und kohlensaurem Kali, oder aus letzterem bereiteter Kalilauge, zeigt ein solches Verhalten *nicht, falls es nicht* geglüht worden.

Wenn nun Herr Fischer ein solches Jodkalium in Anwendung bringt, so wird er mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, (von salpetriger Säure freier) Salpetersäure, chlorfreier Salzsäure u. s. w. andere Resultate erhalten, als diejenigen sind, welche er in dieser Zeitschrift beschrieben hat. Er wird unter anderem auch sich davon überzeugen, dass atmosphärische Luft, die selbst zur Hälfte mit kohlensaurem Gas gemengt, aber in einer Flasche eingeschlossen ist, einen darin aufgehangenen und mit Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen nicht bläut, wie lange er ihn auch darin lassen mag. Die Kohlensäure und der freie Sauerstoff der Luft können daher die Ursache der blauen Färbung nicht sein, welche der Jodkaliumkleister so bald annimmt, wenn er der Einwirkung der freien Atmosphäre ausgesetzt wird. Und Thatsachen, die ich später veröffentlichen werde, haben mich auf's Neue von der Richtigkeit meiner Ansicht überzeugt, dass die eben erwähnte Veränderung des besagten Kleisters durch Spuren von freiem, in der Luft vorhandenem Ozon bewerkstelligt wird.

Hinsichtlich der Natur des letztern will ich schliesslich bemerken, dass die Resultate der von mir im Laufe dieses Winters angestellten Untersuchungen, die demnächst am geeigneten Orte veröffentlicht werden sollen, mich zu der Ueberzeugung geführt haben, dass das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffes sei und der Stickstoff an der Erzeugung dieses merkwürdigen Körpers keinen Theil habe. Mein Freund Marignac gelangte unabhängig von mir zu Ergebnissen, welche zu einem gleichen Schlusse berechtigen. Dieselben Versuche, welche mich von der Irrigkeit meiner Ansicht über die Natur des Ozons überzeugten, haben auch einen neuen und schlagenden Beweis geliefert, dass die bei elektrischen Entladungen sich entwickelnde riechende Materie ident ist mit dem riechenden Körper, der sich am positiven Pole während der Wasserelektrolyse entbindet, wie auch mit demjenigen, welcher bei der Einwirkung des Phosphors auf die atmosphärische Luft entsteht.

LIII.
Ueber den Saccharit.

Von

E. F. Glocker.

Schon im Sommer 1822 und dann auf's Neue im Jahre 1825 hatte ich am Gläsendorfer Berge bei Frankenstein in Niederschlesien unter den aus der damals im Betriebe befindlichen Chrysoprasgrube herausgeförderten Mineralmassen ein feinkörniges Mineral gefunden, welches ich wegen seines eigenthümlichen Ansehens gleich anfangs für eine von den mir bekannten Mineralgattungen verschiedene Substanz hielt. Ich hatte dasselbe bisher unter den feldspathartigen Mineralien, denen es nach seinem Habitus am nächsten verwandt ist, in meiner Sammlung aufbewahrt. Die Richtigkeit dieser Stellung ist nun auch durch die chemische Untersuchung bestätigt worden.

1) *Beschreibung des Minerals.*

Das Mineral ist *krystallinisch*, aber bis jetzt nicht auskrystallisirt, sondern nur *derb* vorgekommen; die krystallinische Structur ausserordentlich *feinblättrig*, aber wenigstens nach *einer* Richtung vollkommen und mit glatten glänzenden Structurflächen. *Sehr feinkörnig abgesondert*, stellenweise deutlich-, grösstentheils aber undeutlich-feinkörnig und zugleich splittrig, in's Dichte übergehend. Mitten in der höchst feinkörnigen und splittrigen Masse scheiden sich zuweilen einzelne, etwas grössere krystallinische Blättchen ebenderselben Substanz aus, welche die blättrige Structur am deutlichsten zeigen, aber nicht mit den hin und wieder eingemengten weissen perlmutterartig glänzenden Talkblättchen zu verwechseln sind. Zuweilen besitzt das Mineral auch eine unvollkommen dickschalige Absonderung im Grossen, in welchem Falle die Absonderungsflächen mit einem zarten grünlichweissen matten Ueberzuge bedeckt sind.

Die *Härte* ist im frischen, mehr oder weniger deutlich feinkörnig-krystallinischen Zustande beinahe Feldspathhärte oder wenig unter dieser. Die grösste Härte besitzen die hin und wieder deutlicher hervortretenden, etwas grösseren krystallinischen Blättchen. In dem Maasse dagegen, als das krystallinisch-Körnige un*deutlicher wird* und sich, so wie der Glanz, allmählig verliert und

die Masse dicht wird, was an den unvollkommen dickschaligen Stücken besonders nach aussen zu der Fall ist, wird auch die Härte geringer, geht in einen Mittelgrad zwischen Feldspath- und Apatithärte über und vermindert sich zuletzt bis zu dieser letzteren selbst.

Das Mineral ist auffallend *spröde* und *nicht schwierig zersprengbar*. Auf der Bruchfläche rauh anzufühlen.

Das *specifische Gewicht* fand ich = 2,658 bis 2,660, übereinstimmend mit dem spec. Gew. des Oligoklas, aber grösser als das spec. Gew. des Albits, Feldspaths und Ryakoliths. Nach Herrn Schmidt aus Mietau ist das spec. Gewicht des geglühten Minerals = 2,668.

Die *Farbe* geht vom Schneeweissen, welches am seltensten und nur stellenweise zum Vorschein kommt, durch Graulichweiss, Grünlichweiss, Weisslichgrün bis in ein blasses und zuletzt selbst etwas lebhaftes helles Apfelgrün über, welches eben so wie beim Chrysopras von einem geringen Antheile von Nickeloxyd herrührt. Die weisse Farbe zeigt sich, im Verein mit der grösseren Härte, vorzugsweise im Innern der anscheinend gangförmigen Stücke, die grüne grösstentheils nach aussen zu und zwar mit zunehmender Intensität von innen nach aussen, womit in der Regel zugleich die Härte abnimmt. Oft sieht man schon in kleinen Handstücken den Uebergang der weissen Farbe durch alle Nüancen hindurch bis in's blass- und lichte-Apfelgrüne. Die auf der Bruchfläche hervorragenden feinen Splitter sind auch bei grüner Grundfarbe graulichweiss. Zuweilen bemerkt man an der Oberfläche des Minerals pechschwarze Mangandendriten oder Manganflecken; seltener ziehen sich dergleichen in's Innere hinein, oder es zeigt sich auch stellenweise eine ununterbrochene, aber nicht so dunkle, sondern schwärzlichgraue Manganfärbung, welche mit den weissen oder grünen Partien abwechselt. — Die Farbe des Strichs und des Strichpulvers ist zwischen schneeweiss und graulichweiss.

Das Mineral ist im Ganzen *wenig glänzend* oder *schimmernd*, selten und nur im dichten Zustande bis matt; die sehr kleinen krystallinischen Blättchen aber, die den splittrigen Bruch unterbrechen, sind stark glänzend, von einem *Mittel zwischen Glasglanz und Perlmutterglanz*.

Der *Grad der Durchsichtigkeit* ist gering. In dicken Stücken ist das Mineral *schwach durchscheinend*, oder auch nur *an den Kanten durchscheinend;* in dünneren Stücken stark durchscheinend und nur in sehr dünnen Splittern halbdurchsichtig.

Man kann dieser Schilderung zufolge eine *feinkörnige* und eine *dichte Varietät* unterscheiden. Jene hat stärkeren Glanz, grössere Härte und eine mehr oder weniger deutliche feinkörnig-krystallinische Absonderung; die dichte Varietät ist nur schimmernd oder selbst matt, dicht und feinsplittrig, oder nur von kaum erkennbarer höchst zartkörniger Absonderung, von geringerer Härte und grösstentheils blassgrün. Beide gehen aber in einander über.

2) *Chemische Untersuchung.*

Vor dem Löthrohre ist das Mineral für sich fast ganz unschmelzbar; nur an ganz scharfen dünnen Kanten wird es schwach abgerundet. Mit Borax schmilzt es zu einer fast wasserhellen Glasperle.

In concentrirter Salzsäure ist es, auch im fein zerriebenen Zustande, nur sehr unvollkommen auflöslich. Es wird nämlich davon nur ein sehr kleiner Theil zersetzt, der grösste Theil bleibt unaufgelöst zurück.

Nach einer von Herrn Carl Schmidt aus Mietau im Laboratorium des Herrn Professors Dr. Heinr. Rose in Berlin ausgeführten chemischen Untersuchung ist das Mineral ein Thonsilicat in Verbindung mit Natron- und Kalksilicat, wenig Eisenoxyd, sehr geringen Antheilen von Talkerde, Kali und Nickeloxyd, nebst 2,2 Wasser. Es wurden davon zwei Analysen veranstaltet, und das Mineral das eine Mal mit kohlensaurem Natron, das andere Mal mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen. Ich habe das Resultat dieser Analysen, nach einer vom Herrn Professor Dr. Gustav Rose mit Bewilligung des Analytikers erhaltenen Mittheilung, schon in der Versammlung der Naturforscher in Grätz im September 1843 bekannt gemacht, worauf dann eine Notiz darüber in Poggendorff's Annalen der Phys. und Chemie (Band LXI. 1844. S. 385) erschien. Das Mittel aus den von Herrn Schmidt ausgeführten beiden Analysen ist Folgendes:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselerde	58,93	30,613	
Thonerde	23,50	10,976	11,37
Eisenoxyd	1,27	0,397	
Nickeloxyd	0,39	0,085	
Kalk	5,67	1,592	
Talkerde	0,56	0,220	3,798
Kali	0,05	0,009	
Natron	7,42	1,892	
Wasser	2,21	1,96	
	100,00.		

Hr. Schmidt leitet hieraus folgende Formel für das Mineal ab:

$$2\left(\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}_2 + 3\ddot{Al}\,\dddot{Si}_2\right) + 3\dot{H}.$$

Diese Zusammensetzung ist, wie man sogleich erkennt, mit .usschluss des Wassergehalts, eine dem chemischen Charakter er feldspathartigen Mineralien analoge, jedoch mit keiner dieser [ischungen vollkommen identisch. Vorzüglich nahe verwandt in hemischer Hinsicht ist das Mineral dem von Varrentrapp *) nalysirten labradorähnlichen Mineral von Baumgarten bei Franenstein (1), und dem von Francis **) analysirten, im Aeussern lbitähnlichen, den chemischen Bestandtheilen nach aber gleichılls dem Labrador (wenn wir Abich's und Lehunte's Analysen es letzteren damit vergleichen) näher stehenden Mineral von Pioje bei Popayan in Columbia, in welchem Hr. Prof. Gust. Rose ine eigene Mineralgattung vermuthet (2), — am allernächsten erwandt aber dem von Hrn. Prof. Abich ***) zuerst bestimmten nd untersuchten *Andesin* (3), wie aus folgender Zusammenstelıng erhellt:

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LII. 1841. S. 473 u. f.

**) A. a. O. Bd. LII. S. 471 u. f.

***) A. a. O. Bd. LI. 1840. S. 523 u. f.

Benennung der Mineralien.	Kiesel-erde.	Thon-erde.	Kalk-erde.	Natron.	Kali.	Talk-erde.	Eisen-oxyd.	Nickel-oxyd.	Wasser.
1. Labradorähnliches Mineral von Baumgarten	58,55	24,98	6,75	9,33	—	0,39	—	—	—
2. Albitähnliches Mineral von Pisoje	56,72	26,52	9,38	6,19	0,80	—	0,70	—	—
3. Andesin	59,6	24,28	5,77	6,53	1,08	1,08	1,58	—	—
4. Saccharit	58,93	23,50	5,67	7,42	0,05	0,56	1,27	0,39	2,21.

In Betreff des Kiesel- und Thonerdegehalts stimmt demnach das in Rede stehende Mineral mit den genannten drei Mineralien sehr nahe überein; es unterscheidet sich aber von dem ersteren durch den geringeren Natron- und nur wenig geringeren Kalkgehalt, so wie durch einen sehr kleinen Antheil von Kali; vom zweiten durch einen merklich geringern Kalk- und etwas grössern Natrongehalt; vom Andesin durch einen wenig grössern Natron- und etwas geringeren Kali- und Talkerdegehalt; von allen dreien aber durch eine geringe Beimischung von Nickeloxyd und durch 2,2 p. C. Wasser. Mit dem Andesin hat es ausser der Kiesel- und Thonerde auch die Menge der Kalkerde so gut als gemein; denn die Differenzen im Quantitativen dieser Bestandtheile sind so gering, dass sie als 0 betrachtet werden können. Es bleibt also nur der Wassergehalt und der geringere Kali- und Talkerdegehalt, so wie der nicht als wesentlich zu betrachtende Nickelgehalt als das chemisch Unterscheidende für unser Mineral übrig. Die allgemeinen Mischungsverhältnisse aber sind, wenn vom Wassergehalt abgesehen wird, in diesen beiden Mineralien dieselben, wie die von Herrn Abich für den Andesin aufgestellte chemische Formel zeigt:

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 3 \dddot{R} \dddot{Si}_2, \text{ oder: } \left.\begin{matrix} \dot{Na}_3 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{K}_3 \\ \dot{Mg}_3 \end{matrix}\right\} \dddot{Si} + 3 \dddot{A} \dddot{Si}_2.$$

Wird der Kali- und Talkerdegehalt im Andesin, so wie andererseits der Wassergehalt in dem Gläsendorfer Mineral als wesentlich angesehen, so sind beide Mineralien allerdings ihrer Mischung nach verschieden. Dazu kommt noch ein Unterschied im specifischen Gewicht, welches beim Andesin grösser ist, nämlich = 2,732. Auch steht in der Schmelzbarkeit unser Mineral dem Andesin nach, indem es vor dem Löthrohr für sich fast gar nicht schmelzbar ist. In Salzsäure wird es, wie schon bemerkt, nur einem sehr kleinen Theile nach aufgelöst; vom Andesin ist das Verhalten in Säuren nicht angegeben. Was die krystallinische Gestalt betrifft, so krystallisirt der Andesin in klinorhomboïdischen, aber noch nicht näher bezeichneten Formen, das Gläsendorfer Mineral aber ist noch gar nicht krystallisirt vorgekommen; *es fehlt also* noch das entscheidendste Merkmal zur

Feststellung seiner Gattungseigenthümlichkeit. Indessen ist es, ausser den chemischen Unterschieden, auch in seinem ganzen Habitus sowohl vom Andesin, als von den beiden anderen obengenannten Mineralgattungen bestimmt unterschieden und nach allen von ihm bekannten Eigenschaften, auch noch ohne Kenntniss seiner Krystallform, für eine eigene Gattung zu halten, welche Ansicht auch Herr Prof. Gust. Rose mit mir theilt.

In Poggendorff's Annalen, Bd. LXI. S. 387, sind auch noch der *Barsowit* und der *Porcellanspath* als zwei dem in Rede stehenden Mineral in der chemischen Mischung verwandte Mineralgattungen mit ihm in Vergleichung gestellt. Die chemische Formel des Barsowits ist $\dot{C}a_3 \ddot{S}i_2 + 3 \ddot{A}l \ddot{S}i$, die des Porcellanspaths $\dot{N}a \ddot{S}i + \dot{C}a_3 \ddot{S}i_2 + 3 \ddot{A}l \ddot{S}i$. Der erstere unterscheidet sich demnach von unserem Mineral wesentlich durch den gänzlichen Mangel an Natrongehalt, so wie durch einen viel geringeren Kieselerdegehalt (48—49 p. C.) und fast dreimal grösseren Kalkerdegehalt (15,1—15,4); der Porcellanspath gleichfalls durch geringeren Kiesel-, geringeren Natron- und viel grösseren (14,4) Kalkerdegehalt. Beide stehen also in der chemischen Zusammensetzung jenem Mineral viel weniger nahe als die oben genannten Silicate. Was den Wassergehalt betrifft, so hat der Barsowit gar keinen, der Porcellanspath nach Hrn. Prof. Fuchs nur 0,9 Proc. Wasser. Noch ein sehr in die Augen fallender Unterschied ist, dass beide sich leicht in concentrirter Salzsäure auflösen und dass der Porcellanspath vor dem Löthrohre leicht zu farblosem Glase schmilzt.

Es kann hiernach nicht bezweifelt werden, dass unser Mineral von allen denen, die mit ihm in Vergleichung kommen können, wesentlich verschieden ist. Um es daher als eine eigene Gattung zu bezeichnen, habe ich, da dasselbe in seinem reinsten weissen Zustande eine in die Augen fallende Aehnlichkeit mit feinem Zucker hat, den Gattungsnamen *Saccharit* (*Saccharites*, von *σάκχαρ*, Zucker, abgekürzt für Saccharolith) und den Speciesnamen *Saccharites silesiacus* für dasselbe zu wählen mir erlaubt. Zwar hat dieser in seiner griechischen Form neue Name dieselbe Bedeutung wie der Name Zuckerstein, womit man früher den derben feinkörnigen Albit von Broddbo, der von einem viel weniger zuckerähnlichen Ansehen ist als unser Mineral, belegt hat. Da aber der Albit doch nur *einen* Namen braucht, so ist der *einer Varietät* desselben ertheilte besondere Trivialname offenbar

überflüssig, was man auch längst eingesehen hat, indem jener Name ganz ausser Gebrauch gekommen ist.

3) *Vorkommen.*

Der Saccharit ist in dem Serpentingebirge am Gläsendorfer Berge bei Gläsendorf unweit Frankenstein, und zwar nur an *einer* Stelle, in der dortigen, schon längst wieder eingegangenen Chrysoprasgrube, in einer eisenschüssigen Erde, welche den Serpentin bedeckt, in einzelnen derben Stücken von mir gefunden worden. Sein ursprüngliches Vorkommen scheint, wie das des Chrysoprases und des Hornsteins dieser Formation, ein gangartiges gewesen zu sein. Nach den aus der Grube geförderten Exemplaren zu urtheilen, betrug die Mächtigkeit des Ganges $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Par. Zoll.

Als Einschlüsse enthält der Saccharit zuweilen, aber nur stellenweise, kleine und sehr kleine gruppirte Partien von stark halbmetallisch glänzendem tombackbraunem und bräunlich-gelbem zartschuppigem Glimmer, noch sparsamer sehr kleine einzelne weisse perlmutterartig glänzende Talkschüppchen; ferner hin und wieder sehr dünne Lagen von dunkel lauchgrüner und schwärzlichgrüner schmalstrahliger durchscheinender Hornblende, untermengt mit sehr zarten nadelförmigen Säulen schwarzer, undurchsichtiger Hornblende; zuweilen auch einzelne lange und dünne trigonale Säulen $\left(\frac{\infty R}{2}\right)$ von gemeinem schwarzem Turmalin mit schwach convexen Seitenflächen; endlich auch, jedoch selten, fein eingesprengten Schwefelkies.

Die anscheinend gangförmigen Stücke des Saccharits sind an ihrer Oberfläche gewöhnlich mit einer $\frac{1}{4}$ bis 1 Par. Linie dicken, zum Theil sehr kleintraubigen Kruste von apfelgrünem Pimelit überzogen, welcher eben so wie der gewöhnliche derbe feste Pimelit schwachen Wachsglanz besitzt, sich fettig anfühlt und nicht an der Zunge hängt. Dieser Ueberzug ist bald deutlich von der Masse des Saccharits getrennt, bald zieht er sich so unmerklich in dieselbe hinein, dass sich keine scharfe Grenze zwischen beiden wahrnehmen lässt.

LIV.

Ueber ein neues Nickelsilicat aus Schlesien.

Von

E. F. Glocker.

Unter dem Namen *Pimelit* hat Herr Carl Schmidt (Poggendorff's Annalen der Phys. u. Ch. Bd. LXI. 1844. S. 388 f.) ein apfelgrünes Mineral mit muschligem Bruche aus Schlesien analysirt, in welchem er eine viel grössere Menge Nickeloxyd (34,29 p. C.) und überhaupt eine ganz andere chemische Zusammensetzung fand, als sie der Pimelit nach Klaproth's Analyse besitzt. So sehr mir und wohl jedem Mineralogen diese grosse Abweichung auffallen musste, so verschwand doch meine Verwunderung bei einem Blicke auf die kurze Notiz, welche a. a. O. von der äusseren Beschaffenheit des untersuchten Minerals gegeben wird, indem es von demselben heisst, dass es mager anzufühlen sei, an der feuchten Lippe hänge und ein specifisches Gewicht = 1,458 im ungeglühten und = 1,443 im geglühten Zustande habe. Es ist dieses nämlich, wie aus der angeführten Schilderung hervorgeht, *gar kein Pimelit*, sondern eine ganz andere Substanz, aller Wahrscheinlichkeit nach diejenige, welche ich schon in meinem Handbuch der Mineralogie vom Jahre 1831, S. 812 in einem Anhange hinter der Charakteristik des Pimelits mit kurzer Beifügung der äusseren Charaktere erwähnt habe, welche zeigen, dass es zwar dem muschligen Pimelit ähnlich, aber doch wesentlich von demselben verschieden ist. Der feste muschlige Pimelit ist eine opalähnliche Substanz, hat auch das specifische Gewicht des Opals (= 2,23 bis 2,28), fühlt sich fettig an und hängt gar nicht an der feuchten Lippe. Diese Eigenschaften sind sowohl in meinem Handb. der Min. S. 811, als in meinem Grundriss der Mineralogie, S. 552 f., so wie in den Werken des Herrn Professors Breithaupt deutlich hervorgehoben. Es scheint mir, dass bei der chemischen Untersuchung eines Minerals es die erste Sorge des Analytikers sein müsse, sich von der Identität des Minerals, von welchem er ein Exemplar zur Analyse wählt, mit derjenigen Species, unter deren Namen er jenes aufführt, zu überzeugen. Denn wenn dieses nicht geschieht, sondern, wie im vorliegenden Falle, eine Substanz unter dem Namen einer andern Mineralspe-

cies, welcher sie nicht angehört, analysirt wird, so kann dieses nur Verwirrung im System hervorbringen.

Dass das von Klaproth (Beitr. z. ch. Kenntn. d. Min., Band II. S. 134) unter dem Namen „*grüne Chrysopraserde*" analysirte Mineral wirklich dasjenige war, welchem der verstorbene D. L. G. Karsten den Namen *Pimelit* ertheilte, ist keinem Zweifel unterworfen. Denn Karsten führt (min. Tabellen, 2. Aufl. 1808. S. 26 u. 27) bei diesem Namen ausdrücklich die Klaproth'sche Analyse der sogenannten Chrysopraserde an. Ob aber die beiden Arten, welche Karsten unter seiner Gattung Pimelit zusammenfasst und wovon er die eine *verhärteten*, die andere *zerreiblichen Pimelit* nennt, wirklich zusammengehören, ist eine andere, noch unentschiedene Frage; möglicher Weise könnte der letztere eine von dem ersteren verschiedene Substanz sein, worauf ich schon in meinem Handb. d. Min. S. 812 aufmerksam gemacht habe. Hier wäre es nun zu wissen nöthig, ob die Klaproth'sche Analyse auf den festen muschligen oder auf den sogenannten zerreiblichen Pimelit sich bezieht, daher immer noch einige Ungewissheit in Betreff des Minerals bleibt, welches die von Klaproth angegebene chemische Zusammensetzung besitzt. Denn wenn die Analyse, wie der von Klaproth gebrauchte Ausdruck „fettige grüne Erde" vermuthen lassen könnte, von Karsten's sogenanntem zerreiblichem Pimelit gilt, so wäre die chemische Natur des festen Pimelits damit noch nicht mit Sicherheit bekannt, weil dessen Identität mit jenem noch zweifelhaft ist.

Karsten hat seinem Pimelit ausdrücklich das Merkmal zugeschrieben, dass er sich fettig anfühlt (min. Tabellen, S. 88), was auch der von ihm dem Mineral ertheilte Name Pimelit anzeigt. (Reuss, Lehrb. d. Min., Th. II. Bd. 1. 1801. S. 453.) Vom „verhärteten Pimelit," auf welchen wegen der Ungewissheit, ob auch der „zerreibliche Pimelit" dazu gehört, es zweckmässig zu sein scheint, vorläufig den Namen Pimelit zu beschränken, wie ich schon längst gethan habe, sagt Karsten sogar, dass er sich sehr fettig anfühle. Nach dieser deutlichen Schilderung des ersten Beschreibers des genannten Minerals muss man sogleich die Ueberzeugung gewinnen, dass das von Herrn Schmidt analysirte apfelgrüne Mineral nicht der Karsten'sche Pimelit sein kann. Auch belehrt uns das sehr interessante Resultat der Schmidt'schen Analyse, dass das Mineral im Wesentlichen ein Nickelsili-

cat mit einem sehr grossen (32,6) Gehalt an Nickeloxyd ist, während die von Klaproth untersuchte sogenannte Chrysopraserde ein Kieselhydrat mit nur 15,6 p. C. Nickeloxyd ist. Wir haben also an jenem Mineral eine *eigenthümliche Substanz*, welche, wenn man auch nur den äusseren Charakter nebst dem specifischen Gewicht in's Auge fasst, *vom Pimelit wesentlich verschieden* ist.

Aber eben so sehr weicht dieses Mineral auch vom *Speckstein* und *Meerschaum* ab, mit welchen es in Poggendorff's Annalen (a. a. O. S. 389) zusammengestellt wird, wo es sogar heisst, dasselbe sei „nichts Anderes als ein wasserhaltiger Speckstein *oder* (?) Meerschaum, in welchem die Magnesia durch Nickeloxyd ersetzt ist." (Als wenn Speckstein und Meerschaum einerlei Dinge wären!) Der Speckstein hat bekanntlich ein spec. Gew. = 2,6 — 2,7, fühlt sich sehr fettig an und hängt gar nicht an der Zunge, — während das in Rede stehende Mineral nur ein halb so grosses spec. Gew. und von den beiden letzteren Eigenschaften das directe Gegentheil zeigt; davon nicht einmal zu reden, dass ein Nickelsilicat und ein Talksilicat doch gewiss nicht identische Substanzen sind, auch wenn die stöchiometrischen Verhältnisse einander noch ähnlicher wären, als sie es in diesem Falle sind*). Der Meerschaum ist gleichfalls ein Talksilicat mit 25 p. C. Wasser, während unser Mineral nur 5,23 p. C. Wasser enthält. Dabei zeichnet den Meerschaum ein so hoher Grad von Zähigkeit aus, wie ihn (ausser dem von mir nächstens zu beschreibenden Smelit) kein anderes der ihm verwandten Mineralien und auch nicht das in meinem Handbuch der Min. S. 812 erwähnte Mineral besitzt, welches mit dem von Herrn Schmidt analysirten Nickelsilicat wahrscheinlich identisch ist. Dieses letztere kann also weder mit dem Speckstein, noch mit dem Meerschaum vereinigt werden.

Als einer eigenthümlichen Substanz ist es nun erforderlich, dem in Rede stehenden Mineral einen Namen zu ertheilen, wozu Hr. Schmidt das erste Recht hat.

---

*) Der wahre Pimelit, nämlich der feste opalähnliche, steht dem Speckstein noch näher als das in Rede stehende Nickelsilicat, ist aber doch gleichfalls wesentlich davon verschieden, wie schon sein merklich geringeres specifisches Gewicht, auch abgesehen von seiner chemischen Zusammensetzung, beweist. Er verhält sich zum Speckstein ungefähr wie der Opal zum Quarz.

Sehr wünschens- und dankenswerth wäre es, wenn Herr Schmidt sich entschliessen möchte, auch von dem wahren Pimelit, den ich oben genugsam bezeichnet habe, eine so genaue und zuverlässige chemische Untersuchung zu liefern, wie von dem zuvor besprochenen Nickelsilicat. An Exemplaren dieses Pimelits wird es dem königl. Mineraliencabinet und anderen Sammlungen in Berlin nicht fehlen; im entgegengesetzten Falle stehe ich mit den zu einer Analyse erforderlichen Exemplaren recht gern zu Dienste.

Zur leichteren Uebersicht stelle ich hier noch die *unterscheidenden Charaktere* der beiden mit einander verwechselten Mineralien neben einander:

Pimelit (fester).	*Neues Nickelsilicat.*
Spec. Gew. 2,23—2,28.	Spec. Gew. 1,54.
Fettig anzufühlen.	Mager anzufühlen.
Nicht an der Zunge hängend.	An der Zunge hängend.
Chem. Char.: Kieselhydrat (37,9 Wasser), mit 15 Nickeloxyd, 4,5 Eisenoxyd, 5 Thonerde, wofern die erwähnte Klaproth'sche Analyse von diesem festen Pimelit gilt.	Chem. Char.: Nickeloxydsilicat (32,66 Nickeloxyd) mit Talkerdesilicat u. 5,23 Wasser.

Der Fundort des von Hrn. Schmidt analysirten Nickelsilicats ist nicht angegeben worden. Wenn dasselbe aber, wie ich mit Grund vermuthe, mit dem in meinem Handb. der Min. S. 812 zuerst angeführten Mineral identisch ist, so stammt es aus dem Serpentingebirge von Grochau unweit Frankenstein.

LV.
Mineralquellen.

1) *Soultz-les-Bains.*

Kopp hat das durch Jod- und Bromgehalt sich auszeichnende Wasser von Soultz-les-Bains in den Vogesen analysirt. Es ist schwach alkalisch; hat keine andre als die gewöhnliche Quellentemperatur; perlt nicht und setzt an der Luft nichts ab. Ein Litre enthielt folgende Bestandtheile: doppelt-kohlensaures Kali 0,431 Grm.; schwefelsauren Kalk 0,278, schwefelsaures Natron 0,267; schwefelsaure Magnesia 0,200; Chlornatrium 3,189; Bromnatrium 0,009; Jodkalium 0,004; Kieselsäure 0,004; freie Kohlensäure 0,036 Grm.; Phosphorsäure, Eisenoxyd und organische Substanz Spuren. *Compt. rend. XVIII.* 875.

2) *Quelle von Bath.*

Herapath hat die heisse Quelle von Bath (Kings-Bath) analysirt und in einem Gallon von 70,000 Gran gefunden: Chlormagnesium 5,976 Gran; Chlornatrium 16,848; schwefelsaure Magnesia 7,456; schwefelsaures Natron 10,672; doppelt-kohlensaure Kalkerde 8,152; doppelt-kohlensaures Eisenoxydul 0,240; doppelt-kohlensaure Magnesia Spur; schwefelsaure Kalkerde 90,480; Kieselsäure 1,760. Summe 141,584 Gran.

Temperatur des Brunnens 114° F. (45,5 C.) Das Wasser war im Juli 1836 geschöpft.

3) *Quelle von Bristol.*

Diese heisse Quelle ist gleichfalls von Herapath analysirt. Der Gallon enthielt freies kohlensaures Gas 8,75 engl. Cubikzoll; Stickgas 6,56 Cb.Z.; Chlormagnesium 2,180 Gran; salpetersaure Magnesia 2,909; Chlornatrium 5,891; schwefelsaures Natron 3,017; schwefelsaure Magnesia 1,267; kohlensauren Kalk (als doppeltkohlensaurer in dem Wasser) 17,700; kohlensaure Magnesia 0,660; kohlensaures Eisenoxydul 0,103; Bitumen 0,150; schwefelsaure Kalkerde 9,868; Kieselsäure 0,270. Summe 44,013. Das Wasser war geschöpft Januar 1843.

Philos. Mag. 1844. *XXIV.* 371.

LVI.
Ueber das Verhalten des Zinks zum sauren phosphorsauren Natron.

Ueber diesen Gegenstand ist im XXXIV. Bd. S. 242 eine Notiz von Hrn. Trommer mitgetheilt worden. Indessen bin ich von einem Freunde darauf aufmerksam gemacht worden, dass die von Trommer beschriebene Erscheinung schon vor 4 Jahren von Wöhler beobachtet worden ist. Wöhler giebt eine andere Erklärung derselben als Trommer. Die Notiz von Wöhler findet sich in den Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. XXXIV. S. 236 und lautet wie folgt:

Phosphorzink. Schmilzt man vorm Löthrohre auf der Kohle ein kleines Stückchen Zink mit einer Perle von Phosphorsalz zusammen, so zeigen sich, selbst nachdem man auf die Perle zu blasen aufgehört hat, eine Menge kleiner Phosphorflämmchen, die augenscheinlich durch das Bersten kleiner Bläschen entstehen, die ein phosphorhaltiges Gas sind. Sehr wahrscheinlich ist dasselbe Phosphorzink; denn wenn man Zink mit saurem phosphorsaurem Natron in einer Retorte zusammenschmilzt, so bekommt man, wie auch Berzelius anführt, ein aus kleinen magnetischen Nadeln bestehendes Sublimat, welches sich beim Erhitzen sehr leicht entzündet und wie Phosphor verbrennt.

E.

LVII.
Neues eudiometrisches Verfahren.

Hr. Prof. C. H. Schultz hat in seiner Schrift: „*Die Entdeckung der Pflanzennahrung*" sämmtliche früheren Ansichten über diesen Gegenstand als falsch zu erweisen gesucht, und, auf eine grosse Anzahl von Beobachtungen gestützt, eine durchaus neue Theorie aufgestellt.

Ohne über den Werth dieser Theorie uns ein Urtheil erlauben zu wollen, können wir nicht unterlassen, die Chemiker auf ein eigen-

thümliches eudiometrisches Verfahren aufmerksam zu machen, welches Hr. Schultz anwandte, sich von der *Gegenwart* und *Menge* des von den Pflanzen ausgehauchten Sauerstoffes zu überzeugen. — „*Den ungefähren Sauerstoffgehalt erkenne ich*, sagt Hr. Schultz (auch in Poggendorff's Annalen, LXIV. S. 130), *an der Helligkeit, mit der ein glimmender Span sich in der Luft entzündet, und an der Dauer, wie lange er brennt, so dass ich nach einiger Uebung den Sauerstoffgehalt immer ziemlich genau den Eudiometerproben entsprechend abschätzen konnte. Ein solches Verfahren war bei den vielen, von mir gleichzeitig angestellten Versuchen (oft habe ich* 15 — 20 *Versuche gleichzeitig an einem Tage im Gange gehabt) durchaus nothwendig.*"

Eine nicht mindere Aufmerksamkeit verdient die Methode, welche Hr. Schultz angewandt hat, um die von den Blättern ausgehauchte Menge von Kohlensäure zu bestimmen. Die von den unter Wasser befindlichen Blättern abgesonderte und also auch über Wasser aufgefangene Luft wurde unter Wasser in die mit Kalkwasser gefüllten Proberöhrchen gebracht (a. a. O. 129), und durch die Absorption das Volumen der Kohlensäure bestimmt. Es ist nicht angegeben, ob Hr. Schultz eine Correction angebracht hat für die Absorption der Kohlensäure durch das Wasser, welches unter den gewöhnlichen Umständen bekanntlich ungefähr sein gleiches Volumen dieser Gasart aufnimmt, so dass es unentschieden bleibt, ob Hr. Schultz die Anstellung oder die Mittheilung dieser Correction vergessen hat. — Ob die Anwendung *solcher* analytischer Methoden geeignet ist, Aufschlüsse zu geben, die frühere Theorien umstürzen und neue unantastbare hervorrufen können, mag der in der analytischen Chemie bewanderte Leser selbst beurtheilen.

Md.

LVIII.
Kurze Notiz über den Grund der Färbung des Lasursteines.

Von

Dr. **L. Elsner.**

Bei dem Studium der Geschichte der Chemie fand ich, dass schon *Marggraf* 1758 in seinen chemischen Schriften, Bd. I. S. 130

bis 143, bei seiner Untersuchung des Lasursteines angiebt, dass die blaue Farbe dieses Fossils *lediglich* von dem Gehalt an *Eisen* herrühre, man also, bis zu seiner Mittheilung, sich geirrt habe, wenn man annahm, die blaue Färbung habe ihren Grund in einem Kupfergehalt des Steines.

Diese geschichtliche Notiz mag als Anhang dienen zu meiner Abhandlung: Chemische Untersuchung über die blaue Färbung des Ultramarins, dieses Journ. Bd. XXIV. 7. S. 385.

LIX.

Der krystallisirte Aluminit,

welchen ich d. Journ. XXXIII. S. 7 beschrieben habe, ist nach einer genauen mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. Prof. Ehrenberg vorzunehmen die Güte hatte, *nicht* organischen Ursprunges. S. 6. Z. 3 v. u. soll es statt *ein*fach-basische schwefelsaure Thonerde, *vier*fach- heissen.

Md.

LX.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1845. *No.* 2.

Ueb. d. Zusammenhang zwischen den Atomvolumen u. Atomgewichten der flüssigen organ. Verbindungen. Von C. Löwig.

Ueber einige Verbindungen des Wismuths. Von A. E. Arppe.

Untersuchung einiger Verbindungen der Phosphorsäure. Von C. Rammelsberg.

Mineralogische u. chemische Untersuchung des Xanthokons. Von Breithaupt u. Plattner.

Zusammensetzung d. Cubans. Von Scheidhauer.

Zusammensetzung d. Kryosits. Von Demselben.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig. Januar 1845.

Metamorphosen des Indigo's. Erzeugung organischer Basen, welche Chlor u. Brom enthalten. Von Dr. A. W. Hofmann.

Ueber die wahre Zusammensetzung des Chlorindatmits. *Von Demselben.* (Enthält Stickstoff.)

Ueb. d. thierische Wärme. *Von J. Liebig.*

Ueb. d. Destillationsproducte des salicyligsauren u. benzoësauren Kupferoxyds. *Von Ettling.*

Ueber die Destillationsproducte des benzoësauren Kupferoxyds. *Von Stenhouse.*

Ueb. d. Harn einiger Pflanzenfresser. *Von E. v. Bibra.*

Ueb. d. Milchsäure. *Von Pelouze.* (Uebersetzung.)

Untersuchung mehrerer Mannasorten des Handels. *Von Leuchtweiss.*

Vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure und die flücht. Fettsäure des Cocosnussöls. *Von Fehling.*

Chem. Analyse einer celtischen Waffe. *Von Fresenius.*

Ueber Nickeloxydul. *Von Genth.*

Gaspipette. *Von Ettling.*

Doppelsalz aus Quecksilberchlorid u. essigsaurem Kupferoxyd. *Von W.*

Dieselben. Februar.

Neue Beiträge zur chem. Dynamik des Platins. *Von Döbereiner.*

Ueb. d. Parisit, ein neues Cerfossil. *Von Bunsen.*

Zur Kenntniss des Asarons etc. *Von C. Schmidt.*

Ueber Gallussäure u. Gerbsäure. *Von Ph. Büchner jun.*

Neue Bildungsweisen des Anilins. *Von Muspratt u. Hofmann.*

Ueber die Doppelsalze der Weinsäure und Traubensäure mit Kali und Natron etc. *Von Fresenius.*

Ueber eine Gasabsonderung der Pflanzen. *Von H. Hoffmann.*

Untersuchung der organ. Säure in unreifen Zwetschen u. Stachelbeeren. *Von Chodnew.*

Ueber basisch-phosphorsaure Kalkerde. *Von J. Berzelius.*

Dieselben. März.

Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte. *Von Blyth u. Hofmann.*

Ueber die Zusammensetzung des Schwefelcyanammoniums u. d. Constitution d. Schwefelblausäure. *Von J. Liebig.*

Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften des Gallenfarbstoffes. *Von Scherer.*

Ueb. die Rutinsäure. *Von Bornträger.*

Ueber die in den Pichurimbohnen enthaltenen fetten Bestandtheile. *Von Sthamer.*

Die Säure des Cocosnussöls. *Von Fehling.*

Zur Kenntniss des Aluminiums. *Von Wöhler.*

Literatur.

Chemische Untersuchungen über Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere, mit Rücksichtnahme auf ihre physiologischen und pathologischen Verhältnisse. Von Dr. Freiherrn E. v. Bibra. Mit 5 Tafeln Abbildungen in Stahlstich. Schweinfurt 1844, im Verlage des Kunstverlags.

Die allgemeine Gährungschemie und die Bereitung des Weines, wissenschaftlich begründet und praktisch dargestellt von Carl J. N. Balling, ordentl. Professor der allgem. u. angewandten techn. Chemie etc. in Prag.

Auch u. d. Titel:

Die Gährungschemie, wissenschaftlich begründet und in ihrer Anwendung auf die Weinbereitung, Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Hefenerzeugung praktisch dargestellt von Carl J. N. Balling. Erster Band, enthaltend: 1. Abth. Einleitung. 2. Abth. Allg. Gährungschemie. 3. Abth. Die Bereitung des Weines. Prag, Verlag der J. G. Calve'schen Buchh. 1845. 8. 227.

Comptes rendus mensuels des travaux chimiques par MM. Aug. Laurent et Charles Gerhardt. Janvier et Fevrier 1845. *Montpellier. Imprimerie de Boehm, éditeur etc.*

(Monatlich erscheint ein Heft von 2—3 Bogen.)

Outlines of Chemistry, for the Use of Students. By William Gregory, M. D. Part I. Inorganic Chemistry, fcp. 8. *pp.* 248, *woodcuts, cloth* 5 *s.*

On the Atmospheric Changes which produce Rain, Wind, Storms and the Fluctuations of the Barometer. By T. Hopkins. 8. *(Manchester.) pp.* 98, *cloth* 4 *s.*

Complete Course of the Meteorology. By L. F. Kaemtz. With Notes by Charles Martins, and an Appendix, containing the Graphic Representation of the Numerical Tables, by L. Lalanne. Translated, with Notes and Additions, by C. V. Walker. 12. *pp.* 620, *cloth* 12 *s.* 6 *d.*

Rural Economie in its relation with Chemistry, Physics and Meteorology; or, an Application of the Principles of Chemistry and Physiology to the Details of Practical Farming. By J. B. Boussingault. Translated, with an Introduction and Notes, by G. Law. 8. *pp.* 714, *cloth* 18 *s.*

Chemische Briefe. Von Dr. Justus Liebig. Zweiter unveränderter Abdruck. Heidelberg, b. Winter.

Chemische und mikroskopische Untersuchungen zur Pathologie, angestellt an den Kliniken des Julius-Hospitals zu Würzburg von Dr. Joh. Jos. Scheerer, Professor extraordinarius der medicinischen Facultät. gr. 8. Heidelberg, b. Winter.

Verbesserungen.

S. 163 u. f. ist in der Abhandlung von Grischow statt Cub.C. durchaus Cub.Z. (Cubikzoll, Berl.) zu lesen.

S. 396, Z. 1 v. u. statt 383 lies 303.

S. 400, Z. 19 v. u. statt sie l. an sie.

S. 408, Z. 5 v. u. statt Lufteinwirkung l. Lichteinwirkung.

S. 409, Ueberschrift, Z. 2 nach *Oxygen* l. *und zu reinem Hydrogen*.

S. 411, Z. 7 v. o. statt wieder l. minder.

Druck der Teubner'schen Officin in Leipzig.









